UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

FABIANA INOUE

**Estudo espectroscópico de compósitos
baseados em nanotubos de carbono**

Versão corrigida da Tese

A original se encontra disponível na secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
22/07/2013

FABIANA INOUE

**Estudo espectroscópico de compósitos
baseados em nanotubos de carbono**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química*

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

São Paulo
2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Inoue, Fabiana
I58e Estudo espectroscópico de compósitos baseados em
nanotubos de carbono / Fabiana Inoue. -- São Paulo, 2013.
189p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Corio, Paola

1. Espectroscopia vibracional I. T. II. Corio, Paola,
orientador.

543.0858

CDD

Fabiana Inoue

Estudo espectroscópico de compósitos baseados em nanotubos de carbono.

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Química*

Aprovada em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Dedico este trabalho às pessoas
mais importantes da minha vida:
aos meus pais, Jorge e Maria, ao
meu marido, Itamar, e ao meu
maior tesouro, Giovana.*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

À Deus que acima de tudo orienta minha vida.

À profa. Dra. Paola Corio pela oportunidade de orientação e amizade durante a execução deste trabalho.

Ao prof. Dr. Rômulo Augusto Ando pela colaboração, incentivo e valiosa ajuda que foram essenciais na execução deste trabalho. E o mais importante, pela amizade que construímos durante esses anos.

À profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini e ao prof. Dr. Oswaldo Sala pelos ensinamentos de espectroscopia molecular.

À profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi pelas sugestões, amizade e obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

À profa. Dra. Vera R. Leopoldo Constantino pela obtenção dos difratogramas.

Ao Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA) pelo empréstimo de reagente.

À todos professores, alunos e funcionários do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM).

Aos amigos que construí durante esses anos: Daniela, Leandro (Bento), Rômulo, Nathália, Celly, Gustavo, Thiago, Diego, Michelle, Jonnatan e Fernando.

À Rede Nacional de Pesquisas em Nanotubos de Carbono pelo auxílio financeiro e oportunidade concedida de participar de seus encontros que foram muito importantes para o crescimento científico.

Ao Instituto de Química e à todos os seus funcionários.

Ao Itamar pelo carinho, apoio e compreensão em todas as horas.

À minha prima Renata que por muitas vezes cuidou da minha filha quando precisei.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À FAPESP e à Capes pelo apoio financeiro.

À todos agradeço imensamente.

***"Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo.
Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós
ignoramos alguma coisa. Por isso
aprendemos sempre".
(Paulo Freire)***

RESUMO

Inoue, F. **Estudo espectroscópico de compósitos baseados em nanotubos de carbono**. 2013. 189p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A formação de nanocompósitos de nanotubos de carbono e certos materiais tais como óxidos e polímeros abre a possibilidade de melhorar as propriedades mecânicas e eletrônicas dos seus constituintes, tornando-os candidatos para as mais diferentes aplicações. O preparo desses nanocompósitos com propriedades desejadas requer o conhecimento do tipo de interação entre os dois materiais. Atualmente, a espectroscopia Raman é considerada uma das principais técnicas utilizadas na caracterização de compósitos contendo os nanotubos. Este trabalho tem como objetivo o estudo espectroscópico, em conjunto com outras técnicas de caracterização, na investigação de evidências de interação de compósitos envolvendo nanotubos de carbono de parede única e nanotubos de carbono de paredes múltiplas formados com o semicondutor nanoestruturado, dióxido de titânio, como também com o polímero polipirrol. Todos os compósitos foram preparados a partir dos nanotubos oxidados em ácido nítrico. Essa etapa é bastante importante, pois além de influenciar sua solubilidade, possibilita gerar grupos funcionais oxigenados nas superfícies dos tubos capazes de formar ligações com outros materiais. Através dos espectros Raman foi possível obter evidência de interação entre os constituintes do compósito, através inversão da razão das intensidades relativas das bandas D e G. No caso dos nanotubos de carbono de parede única, sugerimos a formação do nanomaterial ligado nos nanotubos externos dos feixes e as bandas Raman D e G observadas nos espectros dos compósitos são originadas dos tubos internos dos feixes de nanotubos em ressonância com a energia do laser. Considerando os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, a presença do material de tamanho nanométrico faz com que as paredes mais externas desses nanotubos percam sua identidade como nanotubo de carbono. Assim, as características das bandas Raman D e G observadas no espectro são originadas dos tubos mais internos que são semelhantes ao nanotubo pristina. Pelo estudo Raman ressonante dos compósitos de nanotubos de carbono de parede única e polipirrol foi verificada a transferência de carga do polímero em direção ao nanotubo através das modificações tanto nas características espectrais do nanotubo quanto do polímero. Foram observados também, processos de transferência eletrônica do dióxido de titânio para os nanotubos de carbono de parede única através dos deslocamentos das frequências Raman. Foi realizado ainda um estudo comparativo dos processos de degradação do corante verde de Janus B em suspensão de dióxido de titânio e em uma mistura de dióxido de titânio e nanotubos de carbono de paredes múltiplas em diferentes valores de pH iniciais do corante. Foi observado o aumento significativo na eficiência da degradação do corante na presença do nanotubo no sistema fotocatalítico. Além disso, a investigação dos intermediários formados nos sistemas de catalisadores foi realizada através dos espectros SERS das soluções degradadas e FT-Raman dos catalisadores sólidos.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, dióxido de titânio, polipirrol, espectroscopia Raman e fotocatalise.

ABSTRACT

Inoue, F. **Spectroscopic study of composites based on carbon nanotubes**. 2013. 189p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The formation of nanocomposites of carbon nanotubes and certain materials such as oxides and polymers opens the possibility of improving the mechanical and electronic properties of its constituents, making them candidates for a wide range of applications. The preparation of these nanocomposites with desired properties requires the knowledge of the type of interaction between the two materials. Currently, Raman spectroscopy is considered one of the main techniques in the characterization of composites containing nanotubes. This work aims the spectroscopic study combined with other characterization techniques in investigating evidences of interaction in composites involving single-wall nanotubes and multi-wall nanotubes with the nanostructured semiconductor, titanium dioxide, as well as with the polymer polypyrrole. All composites were prepared from the oxidized nanotubes in nitric acid. This step is very important since it influences nanotubes solubility, and enables the generation of oxygenated functional groups on the surfaces of tubes, allowing further functionalization with other materials. Through the Raman spectra, it was possible to obtain evidences of interaction between the constituents of the investigated composites through the inversion in the ratio of the relative intensities of D and G bands. In the case of single-wall nanotubes, it is suggested that the formation of the nanomaterial occurs on the external nanotube bundles, and D and G Raman bands observed in the spectrum are derived from the inner tubes in the bundles in resonance with the laser energy. Considering the multi-wall nanotubes, the presence of nanosized material causes the outer walls of these nanotubes to lose their identity as carbon nanotubes. Thus, the characteristics of the Raman D and G bands observed in the spectrum are derived from innermost tubes, which are similar to pristine nanotube. The resonance Raman study of single-wall nanotubes and polypyrrole composite revealed charge transfer of the polymer into the nanotube through modifications in the spectral characteristics of the nanotube and the polymer as well. Were also observed, electron-transfer process of titanium dioxide to the single-wall nanotubes through the downshift of the characteristic nanotube Raman frequencies. A comparative study of the degradation processes Janus green B dye in titanium dioxide suspension and mixture of multi-wall nanotubes and titanium dioxide was carried out at different pH values. We observed a significant increase in the degradation efficiency of the dye in the presence of nanotubes on the photocatalytic system. Furthermore, the investigation of the intermediates formed in the catalyst systems were performed using SERS spectra of the degraded solutions and FT-Raman of solid catalysts.

Keywords: Carbon nanotubes, titanium dioxide, polypyrrole, Raman spectroscopy and photocatalysis.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

DOS - *Density of States* ou densidade de estados

DRX - Difração de raio-X

FT-Raman - Fourier-transform Raman ou Raman com transformada de Fourier

FWHM - *Full width at half maximum* ou largura em meia altura

JDOS - *Joint density of states* ou densidade de estados conjunta

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MWNT - *Multi-wall nanotubes* ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NTC - Nanotubos de carbono

POA - Processos oxidativos avançados

PPy - Polipirrol

PSA - Persulfato de amônio

P25 - Dióxido de titânio desenvolvido pela Degussa

RBM - *Radial breathing mode* ou modo de respiração radial

SERS - *Surface enhanced Raman scattering* ou espalhamento Raman intensificado por superfície

SWNT - *Single-wall nanotubes* ou nanotubos de carbono de parede única

UV-Vis - Ultravioleta-Visível

VHSs - Singularidades de van Hove

VJB - Verde de Janus B

λ - Comprimento de onda

ν_v - Frequência vibracional

ν - Estiramento

δ - Deformação angular

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas do (a) diamante e (b) grafite.....	21
Figura 2. Estruturas de nanotubos de carbono (a) MWNT e (b) SWNT.	23
Figura 3. (a) Exemplo de uma célula unitária de um SWNT (4,2). O vetor quiral é dado por $C_h = 4a_1 + 2a_2$. (b) Modelos de SWNT de acordo com seus ângulos quirais, a saber, <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> e <i>quiral</i>	25
Figura 4. (a) Estrutura de banda eletrônica do grafeno, (b) Estrutura de banda eletrônica de SWNT semicondutor [(n,m) = (4,3)], (c) Estrutura de banda eletrônica de SWNT metálico [(n,m) = (3,3)], (d) Densidade de estados eletrônicos do grafeno, (e) Densidade de estados eletrônicos de SWNT semicondutor e (f) Densidade de estados eletrônicos de SWNT metálico (Joselevich, 2004). Em detalhe, a estrutura de banda eletrônica do grafeno para as bandas π/π^* em uma projeção tri e bidimensional.	28
Figura 5. Esquema ilustrativo dos possíveis SWNT (n,m) que podem ser formados. Os círculos brancos correspondem aos nanotubos metálicos e os círculos pretos correspondem aos nanotubos semicondutores.....	29
Figura 6. Densidade de estados eletrônicos para (a) SWNT semicondutores e (b) SWNT metálicos. A energia de Fermi (E_F) está localizada em $E = 0$. Os sobrescritos S e M referem-se a semicondutores e metálicos respectivamente.	31
Figura 7. Esquema dos mecanismos do espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman Stokes e Raman anti-Stokes).	36
Figura 8. Espectro Raman de SWNT.	41
Figura 9. Espectros Raman na região da banda G: (a) grafite, (b) MWNT, (c) SWNT metálico e (d) SWNT semicondutor.....	44
Figura 10. Espectros Raman na região da banda G de SWNT obtidos com diferentes energias de laser.	44
Figura 11. Esquema ilustrativo da ativação de um semicondutor (TiO_2). BV e BC correspondem, respectivamente, às bandas de valência e condução	52
Figura 12. Fotoreator utilizado na fotodegradação: (a) 1 – Banho Termostático e 2 – Câmara de degradação, (b) 1 – Lâmpada de vapor de mercúrio, 2 – Fotorreator, 3 – Compartimento fotocatalítico, 4 – Mangueira, 5 – Agitador magnético	66
Figura 13. Imagens MEV das amostras de MWNT pristina (p-MWNT) e após tratamento com ácido nítrico concentrado (f-MWNT) com aumento de 5000 e 100000 vezes.....	74

Figura 14. Espectros Raman do MWNT pristina (p-MWNT) e do MWNT funcionalizado com ácido nítrico concentrado (f-MWNT). $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	75
Figura 15. Imagem MEV do compósito f-MWNT/TiO ₂	78
Figura 16. Espectros Raman do TiO ₂ anatase <i>bulk</i> e do TiO ₂ anatase nanocristalino. $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	79
Figura 17. Distribuição de valores de FWHM do modo vibracional E _g do TiO ₂ do nanocompósito	80
Figura 18. Largura da banda (FWHM) do modo vibracional E _g do TiO ₂ <i>versus</i> tamanho do cristalito	80
Figura 19. Padrões DRX do (a) anatase (JADE`s Userfile), (b) MWNT e (c) compósito f-MWNT/TiO ₂	82
Figura 20. Espectros Raman do nanocompósito MWNT/TiO ₂ em uma região com (f-MWNT/TiO ₂) e sem (f-MWNT/-TiO ₂) TiO ₂ . $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	83
Figura 21. Padrão DRX da amostra p-MWNT/-TiO ₂	85
Figura 22. Espectros Raman do SWNT pristina (p-SWNT), SWNT funcionalizado com ácido nítrico 3 mol.L ⁻¹ (f-SWNT) e do material obtido após a síntese sol gel (f-SWNT/-TiO ₂). $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	90
Figura 23. Espectros Raman do material obtido após a síntese (f-SWNT/TiO ₂) e do SWNT funcionalizado com ácido nítrico 3 mol.L ⁻¹ aquecido à 500°C (f-SWNT/500°C). $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	91
Figura 24. Imagens MEV das amostras de (a) e (b) SWNT pristina com aumento de, respectivamente, 30000 e 150000 vezes e (c) e (d) após tratamento com ácido nítrico 3 mol.L ⁻¹ com aumento de, respectivamente, 30000 e 150000 vezes.....	93
Figura 25. Espectros Raman do SWNT pristina (p-SWNT) e do SWNT funcionalizado com ácido nítrico 3 mol.L ⁻¹ (f-SWNT). $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	94
Figura 26. Imagens MEV das amostras: (a) SWNT oxidado em ácido nítrico 3 mol.L ⁻¹ e (b) compósito de SWNT e TiO ₂	97
Figura 27. Padrões DRX do (a) anatase (JADE`s Userfile), (b) compósito f-SWNT/TiO ₂ e (c) SWNT.....	98
Figura 28. Espectros Raman do compósito de SWNT e TiO ₂ . $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	99
Figura 29. Espectro Raman do compósito de SWNT e TiO ₂ em que há interação entre os SWNT e o TiO ₂ . $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	100
Figura 30. Espectro Raman do compósito de SWNT e TiO ₂ em que não há interação entre os SWNT e o TiO ₂ . $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	101

Figura 31. Espectros Raman na região da banda G das amostras: (a) f-SWNT e (b) compósito SWNT e TiO ₂ (mostrada na Figura 29). $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$..	103
Figura 32. Espectros Raman na região da banda G das amostras: (a) f-SWNT e (b) compósito SWNT e TiO ₂ (mostrada na Figura 30). $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$.	103
Figura 33. Representações do segmento estrutural do polipirrol nas formas neutra (isolante) e condutoras (pólaron e bipólaron).....	107
Figura 34. Imagem MEV do polipirrol.....	108
Figura 35. Espectros de absorção do f-SWNT, f-MWNT, SWNT/PPy, MWNT/PPy e PPy, obtidos por reflectância difusa. Em destaque, apresentamos os comprimentos de onda das radiações laser utilizadas na obtenção dos espectros Raman.	109
Figura 36. Espectros Raman do polipirrol obtidos em três radiações excitantes: 514,5, 633, 785 nm.....	111
Figura 37. (a) Espectros Raman do p-SWNT, f-SWNT, SWNT/PPy e (b) Espectros Raman do p-MWNT, f-MWNT, MWNT/PPy. $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$	113
Figura 38. Esquema ilustrativo do comportamento proposto na observação dos espectros Raman de (a) f-SWNT/PPy e (b) f-MWNT/PPy. $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$	115
Figura 39. Espectros Raman do p-SWNT, f-SWNT, SWNT/PPy1. $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$	117
Figura 40. Espectros Raman de (a) SWNT pristina, p-SWNT, (b) SWNT tratado com ácido nítrico, f-SWNT, (c) compósito SWNT/PPy. Os espectros foram obtidos em três radiações excitantes: 514,5, 633, 785 nm.....	121
Figura 41. Espectros Raman da banda G de (a) p-SWNT, (b) f-SWNT (mostrada na Figura 40). Os espectros foram obtidos em três radiações excitantes: 514,5, 633, 785 nm.	126
Figura 42. Banda G da amostra de p-SWNT, f-SWNT e do compósito SWNT/PPy (mostrada na Figura 40). $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$	128
Figura 43. Banda G da amostra de f-SWNT e do compósito SWNT/PPy (mostrada na Figura 40). $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$	129
Figura 44. Banda G da amostra de f-SWNT e do compósito SWNT/PPy (mostrada na Figura 40). $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$	129
Figura 45. Espectros Raman de (a) MWNT pristina, p-MWNT, (b) MWNT tratado com ácido nítrico concentrado, f-MWNT e (c) compósito MWNT/PPy. Os espectros foram obtidos em três radiações excitantes: 514,5, 633, 785 nm.	132
Figura 46. Imagens MET de (a) MWNT funcionalizados com ácido nítrico concentrado e (b) compósito MWNT/PPy.	135

Figura 47. Fórmula estrutural do verde de Janus B ($C_{30}H_{31}ClN_6$).....	140
Figura 48. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 6 e temperatura aproximadamente 25°C	141
Figura 49. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 e MWNT para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 6 e temperatura aproximadamente 25°C	142
Figura 50. Decaimentos da absorbância (Abs) em relação à absorbância inicial (Abs_0) das degradações das soluções de VJB medidas em (a) 600 nm e (c) 549 nm, em função do tempo de irradiação. (b) Curva do logaritmo neperiano da absorbância em relação à absorbância inicial em função do tempo irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 6 e temperatura aproximadamente 25°C ..	144
Figura 51. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 3 e temperatura aproximadamente 25°C	146
Figura 52. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 e MWNT para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 3 e temperatura aproximadamente 25°C	146
Figura 53. Decaimentos da absorbância (Abs) em relação à absorbância inicial (Abs_0) das degradações das soluções de VJB medida em (a) 600 nm e (c) 544 nm, em função do tempo de irradiação. (b) Curva do logaritmo neperiano da absorbância em relação à absorbância inicial em função do tempo irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 3 e temperatura aproximadamente 25°C	147
Figura 54. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 11 e temperatura aproximadamente 25°C	150
Figura 55. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 e MWNT para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 11 e temperatura aproximadamente 25°C	150
Figura 56. Espectros SERS (na presença de nanopartículas de prata) das soluções aquosas do processo de degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 , pH 6. $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C	154

Figura 57. Espectros SERS (na presença de nanopartículas de prata) das soluções aquosas do processo de degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 e MWNT, pH 6. $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C 155

Figura 58. Espectros FT-Raman das superfícies do TiO_2 no processo de degradação do verde de Janus em TiO_2 , pH 6. $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C 158

Figura 59. Espectros FT-Raman das superfícies do TiO_2 no processo de degradação do verde de Janus em TiO_2 e MWNT, pH 6. $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C 158

Figura 60. Espectros SERS (na presença de nanopartículas de prata) das soluções aquosas do processo de degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 , pH 11. $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C 161

Figura 61. Espectros SERS (na presença de nanopartículas de prata) das soluções aquosas do processo de degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 e MWNT, pH 11. $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C 162

Figura 62. Espectros FT-Raman das superfícies do TiO_2 no processo de degradação do verde de Janus em TiO_2 , pH 11. $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C 163

Figura 63. Espectros FT-Raman das superfícies do TiO_2 no processo de degradação do verde de Janus em TiO_2 e MWNT, pH 11. $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C 164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios das razões entre as intensidades e áreas das bandas D e G (I_D/I_G e A_D/A_G) de p-MWNT e f-MWNT.....	76
Tabela 2 - Valores médios das razões D/G do p-MWNT, f-MWNT, f-MWNT/TiO ₂ e f-MWNT/-TiO ₂	86
Tabela 3 - Valores das frequências observadas das bandas características do SWNT nos espectros Raman do p-SWNT e f-SWNT e os seus respectivos desvios padrão.....	94
Tabela 4 - Valores das frequências observadas das bandas características do SWNT nos espectros Raman do composto de SWNT e TiO ₂ e os respectivos desvios padrão.....	102
Tabela 5 - Valores das razões das intensidades das bandas D e G do p-SWNT, f-SWNT e SWNT/PPy.....	114
Tabela 6 - Valores das razões das intensidades das bandas D e G do p-MWNT, f-MWNT e MWNT/PPy.....	114
Tabela 7 - Valores das razões das intensidades das bandas D e G do p-SWNT, f-SWNT e SWNT/PPy1.....	117
Tabela 8 - Atribuição tentativa das bandas do espectro Raman do PPy nas três radiações estudadas.....	118
Tabela 9 - Valores das razões das intensidades relativas das bandas associadas às estruturas bipólaron/pólaron obtidas nas radiações excitantes em 514,5, 633 e 785 nm.....	120
Tabela 10 - Valores das frequências observadas nos espectros Raman das amostras de p-SWNT, f-SWNT e SWNT/PPy e os respectivos desvios padrão...	122
Tabela 11 - Valores das frequências observadas nos espectros Raman das amostras de p-MWNT, f-MWNT e MWNT/PPy e os respectivos desvios padrão.	133
Tabela 12 - Valores das constantes aparentes de velocidade (k_{obs}) e porcentagem de descoloração dos processos fotocatalíticos em pH 6 em suspensão de TiO ₂ e na mistura de TiO ₂ e MWNT.....	145
Tabela 13 - Valores das constantes aparentes de velocidade (k_{obs}) e porcentagem de descoloração dos processos fotocatalíticos em pH 3 em suspensão de TiO ₂ e na mistura de TiO ₂ e MWNT.....	148
Tabela 14 - Atribuição tentativa das bandas do espectro Raman do corante VJB no tempo zero minutos.....	156

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
1. INTRODUÇÃO	20
1.1. OS NANOTUBOS DE CARBONO: PROPRIEDADE ESTRUTURAL E ELETRÔNICA.....	23
1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN E ESPECTROSCOPIA RAMAN EM NANOTUBOS DE CARBONO.....	32
1.2.1. Espectroscopia Raman: Aspectos Teóricos	32
1.2.2. Espectroscopia Raman em nanotubos de carbono	38
1.2.2.1. Modo de respiração radial	41
1.2.2.2. Banda G	42
1.2.2.3. Bandas D e G'	46
1.3. COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E POLÍMEROS	47
1.4. NANOTUBOS DE CARBONO NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	50
CAPÍTULO 2	56
2. OBJETIVOS	57
CAPÍTULO 3	59
3. MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1. MATERIAIS.....	60
3.2. AMOSTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO	61
3.3. OXIDAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	61
3.4. METODOLOGIAS DE SÍNTESE	62
3.4.1. Síntese do compósito de MWNT e TiO ₂	62
3.4.2. Síntese do compósito de SWNT e TiO ₂	64
3.4.3. Síntese dos compósitos de NTC (SWNT e MWNT) e polipirrol.....	64

3.4.4. Síntese do polipirrol.....	65
3.5. FOTOREATOR	66
3.6. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO VJB EM SUSPENSÃO DE TiO_2 E MISTURA DE TiO_2 E MWNT EM DIFERENTES VALORES DE PH	67
3.7. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA	67
3.8. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO	68
3.8.1. Espectroscopia Raman	68
3.8.2. Difração de raio-X.....	69
3.8.3. Microscopia eletrônica de varredura	70
3.8.4. Microscopia eletrônica de transmissão.....	70
3.8.5. Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR	71
CAPÍTULO 4.....	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1. ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE O MWNT E TiO_2 NANOESTRUTURADO.....	73
4.1.1. Caracterização dos MWNT pristina e MWNT oxidados por ácido nítrico: MEV e Espectroscopia Raman	73
4.1.2. Caracterização do compósito f-MWNT/ TiO_2	77
4.1.3. Estudo da interação entre o MWNT e o TiO_2 nanoestruturado.....	82
4.1.4. Conclusões parciais	87
4.2. ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE O SWNT E TiO_2 NANOESTRUTURADO	89
4.2.1. Caracterização dos SWNT pristina e SWNT oxidados por ácido nítrico	92
4.2.2. Caracterização do compósito de SWNT e TiO_2 e estudo da interação entre o SWNT e o TiO_2 nanoestruturado.....	96
4.2.3. Conclusões parciais	104

4.3. ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE NTC (SWNT E MWNT) E POLIPIRROL	106
4.3.1. Identificação estrutural do filme de polipirrol no compósito SWNT/PPy através da espectroscopia Raman ressonante	117
4.3.2. Identificação estrutural do filme de polipirrol no compósito MWNT/PPy através da espectroscopia Raman ressonante	130
4.3.3. Conclusões parciais	135
4.4. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERDE DE JANUS <i>B</i> EM DIFERENTES VALORES DE PH MEDIADA POR TiO ₂ E MISTURA DE TiO ₂ E MWNT	139
4.4.1. Conclusões parciais	165
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	166
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169
SÚMULA CURRICULAR	186

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos químicos mais versáteis da natureza no que diz respeito às suas ligações químicas. Os alótropos naturais mais bem conhecidos são o diamante e o grafite e as diferenças nas suas propriedades estão relacionadas com as diferenças das ligações entre os átomos de carbono. Porém, mais recentemente foram descobertas outras duas formas alotrópicas do carbono, conhecidas como fulerenos e nanotubos de carbono (NTC).

No diamante, os átomos de carbono têm hibridização sp^3 e cada átomo está covalentemente ligado a quatro átomos de carbono vizinhos, através de ligações σ , ocupando os vértices de um tetraedro (Figura 1a). O comprimento da ligação entre os átomos de carbono sp^3 é 1,56 Å. Esta conformação torna o diamante um sólido rígido, isolante elétrico e o mais duro da natureza. No grafite, os átomos de carbono possuem hibridização sp^2 , na qual cada átomo está fortemente ligado a três outros átomos de carbono vizinhos através de ligações covalentes tipo σ formando arranjos de camadas planas de uma rede bidimensional hexagonal (Figura 1b). O comprimento das ligações entre os átomos de carbono sp^2 é 1,42 Å. Entre as camadas, as ligações entre os átomos de carbono são fracas (ligações de van der Waals), correspondentes aos orbitais p perpendiculares ao plano. O espaçamento entre as camadas é 3,35 Å. A sobreposição destes orbitais p não hibridizados formam orbitais deslocalizados do tipo π onde os elétrons podem mover-se entre os átomos de carbono no plano. Devido à deslocalização de seus elétrons, o grafite é um bom condutor de eletricidade (Terrones, 2003).

Figura 1. Estruturas do (a) diamante e (b) grafite.

Uma terceira forma do carbono, os fulerenos, foi descoberta em 1985 por Kroto e colaboradores (Kroto *et al.*, 1985) podendo ser descrita como estruturas esferoidais formadas exclusivamente por átomos de carbono com hibridização sp^2 . O fulereno mais comum e simétrico é o composto por 60 átomos de carbono, C_{60} , uma molécula formada por 20 hexágonos e 12 pentágonos dispostos a formar a estrutura de um icosaedro truncado (dos Santos *et al.*, 2010). Alguns anos mais tarde, em 1991, o pesquisador Sumio Iijima observou através de imagens obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão um novo tipo de estrutura de carbono produzido através da evaporação do carbono em descarga por arco em uma atmosfera de argônio (Iijima, 1991). Este novo material consistia em tubos coaxiais de folhas de grafite os quais foram denominados de MWNT (do inglês *Multi-Wall Nanotubes* ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas). Somente em 1993, Iijima e Ichihashi (Iijima e Ichihashi, 1993) fizeram a observação dos SWNT (do inglês *Single-Wall Nanotubes* ou nanotubos de carbono de parede única). A partir de então, os nanotubos de carbono (NTC) atraíram bastante interesse da comunidade científica a respeito das propriedades dessas estruturas podendo ser verificada através da grande quantidade de publicações desde a sua descoberta e que perduram até os dias de hoje.

As diferentes formas do carbono apresentam diferentes dimensionalidades. O diamante e o grafite são considerados ser estruturalmente tri e bi-dimensionais respectivamente (3D e 2D), enquanto os nanotubos de carbono e os fulerenos, 1D e 0D, respectivamente.

Devido à unidimensionalidade dos nanotubos, estes materiais exibem propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas peculiares que os diferem de qualquer outro tipo de material e os tornam importantes em diversas aplicações nanotecnológicas (Endo *et al.*, 2004; Schnorr e Swager, 2010). Por exemplo, nanotubos tem sido utilizados como pontas de prova em microscópios de força atômica (*AFM*, do inglês *atomic force microscopy*) (Wong *et al.*, 1998; Hafner *et al.*, 2001), na área médica (Saito *et al.*, 2009), como eletrodos para sistemas eletroquímicos (Frackowiak *et al.*, 1999; Wu *et al.*, 1999), células de armazenamento de hidrogênio (Cheng *et al.*, 2001), sensores (Li *et al.*, 2003; Snow *et al.*, 2005), parte de componentes eletrônicos tais como nanofios (Dai, 1999) e transistores (Aguirre *et al.*, 2009) e monitores de emissão de campo (*FEDs*, do inglês *field emission displays*) (Wang *et al.*, 1998; Rao *et al.*, 2000), entre muitas outras aplicações. Além dessas, outras duas aplicações potenciais dos nanotubos que têm sido assunto de numerosos estudos e às quais será dada atenção especial neste trabalho, incluem o emprego destas estruturas como reforço mecânico e eletrônico de materiais poliméricos (Lau e Hui, 2002; Coleman *et al.*, 2006) e em sistemas catalíticos, este último devido a sua elevada área superficial e capacidade condutora e por serem materiais fáceis de serem modificadas quimicamente nas suas superfícies para originar sítios catalíticos ativos (Planeix *et al.*, 1994; Serp *et al.*, 2003).

1.1. OS NANOTUBOS DE CARBONO: PROPRIEDADE ESTRUTURAL E ELETRÔNICA

Os NTC podem ser formados em duas variedades, a primeira como MWNT que foram os primeiros a serem descobertos, e a segunda como SWNT (Figura 2). Conceitualmente, os SWNT podem ser representados como camadas individuais de grafite (denominada de grafeno ou grafite 2D), isto é, uma rede hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 , enroladas de forma cilíndrica com diâmetros variando de aproximadamente 0,7 a 10 nm. Os MWNT são formados por vários cilindros concêntricos com espaçamento entre as camadas da mesma ordem daquele encontrado no grafite, podendo seu diâmetro externo chegar a 100 nm. Esses tubos são relativamente longos, da ordem de alguns μm , e podem ser considerados como protótipos de fios quânticos unidimensionais, em que os elétrons estão confinados ao longo do eixo do tubo (Saito *et al.*, 1998).

Figura 2. Estruturas de nanotubos de carbono (a) MWNT e (b) SWNT (Schnorr e Swager, 2010).

O processo de se curvar a folha de grafeno de maneira a originar um nanotubo pode, a princípio, ser feito ao longo de diferentes direções dando origem a

estruturas com diferentes simetrias e diâmetros (Saito *et al.*, 1998; Reich *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005). A estrutura (célula unitária) de um nanotubo é determinada pelo vetor quiral, C_h , como mostrado na Figura 3a. Esse vetor determina a direção na qual a folha é enrolada e é definido pela relação (Saito *et al.*, 1998; Reich *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005):

$$C_h = na_1 + ma_2 = (n, m)$$

em que n e m são números inteiros e a_1 e a_2 são os vetores unitários da rede hexagonal do grafite. Assim, o nanotubo poderá ser definido pelo par de índices (n, m) que indica o número de vetores unitários na_1 e ma_2 na rede hexagonal contida no vetor C_h . Além do vetor quiral, a célula unitária de um nanotubo, é definida também pelo vetor translacional, T , paralelo ao eixo do nanotubo e normal ao vetor quiral (Figura 3a) (Saito *et al.*, 1998; Reich *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005). Uma vez conhecido o índice (n, m) outras propriedades estruturais podem ser definidos como o diâmetro do nanotubo, d_t , na qual indica o comprimento do vetor C_h e o ângulo quiral, θ , que é o ângulo entre os vetores C_h e a_1 . O diâmetro e o ângulo quiral podem ser expressas em termos do par (n, m) através das relações (Saito *et al.*, 1998; Reich *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005):

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \text{ e } \operatorname{tg} \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$$

em que $a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$ é a distância entre dois átomos de carbono vizinhos na folha de grafite. Os possíveis ângulos quirais são especificados pelos pares de índices (n, m) e os NTC são classificados em três tipos de acordo com a direção na qual a a folha de grafeno é enrolada para formar o tubo: *armchair*, quando $n=m$ ou $\theta=0^\circ$, *zigzag*, quando $m=0$ ou $\theta=30^\circ$ e quiral, quando $m \neq n$ ou $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (Figura 3b) (Saito *et al.*, 1998).

Thess e colaboradores (Thess *et al.*, 1996) mostraram através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução que os SWNT consistem em feixes de SWNT alinhados ao longo de um eixo comum, ou seja, os SWNT se formam em conjunto de diferentes tubos com diferentes diâmetros e quiralidades (Dresselhaus *et al.*, 2002).

Figura 3. (a) Exemplo de uma célula unitária de um SWNT (4,2). O vetor quiral é dado por $C_h = 4a_1 + 2a_2$ (Saito *et al.*, 1998). (b) Modelos de SWNT de acordo com seus ângulos quirais, a saber, *armchair*, *zigzag* e *quiral* (Terrones, 2003).

Os NTC são únicos no que diz respeito à sua estrutura eletrônica devido ao seu pequeno diâmetro e unidimensionalidade (1D). Em um sólido tridimensional, devido à grande quantidade de átomos com distância muito pequena uma das outras, faz com que seus níveis de energia discretos fiquem tão próximos que se sobrepõem formando bandas contínuas de energia. No caso dos nanotubos, deve ser considerado o confinamento quântico dos estados eletrônicos como veremos a seguir.

Em uma primeira aproximação, a estrutura eletrônica de um NTC pode ser obtida da estrutura eletrônica do seu material de origem, o grafite 2D (Saito *et al.*, 1998; Odom *et al.*, 2000; Ouyang *et al.*, 2002; Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005). O modelo teórico utilizado para descrever, com uma boa aproximação, as propriedades eletrônicas dos NTC consideram os elétrons π do grafite que são os responsáveis pelas transições ópticas. Nesse modelo são apenas consideradas as interações entre os átomos de carbono dos vizinhos mais próximos da célula unitária do grafeno e negligenciados as interações σ - π devido ao efeito da curvatura (Saito *et al.*, 1998; Leite, 2005).

Para fins didáticos, a estrutura de banda eletrônica (dispersão de elétrons) do grafeno é considerada o ponto de partida. A Figura 4a mostra a dispersão eletrônica para as bandas de valência π e condução π^* do grafeno na primeira zona de Brillouin (ZB), que são zonas de energia permitidas (Joselevich, 2004). Em detalhe, é mostrado a dispersão eletrônica em uma projeção tri e bidimensional (3D e 2D) (Ouyang *et al.*, 2002). É observado que há três pontos de alta simetria na ZB do grafite, denominados de M, K e Γ , porém as transições ópticas na região do visível ocorrem somente com os elétrons que estão próximos aos pontos K, onde está o nível de Fermi (Dresselhaus e Eklund, 2000; Dresselhaus *et al.*, 2005). Assim, quando a estrutura eletrônica de bandas do grafeno é calculada verifica-se que a banda de valência e a banda de condução se tocam na região do nível de Fermi e, portanto, o grafeno é considerado um semicondutor de *gap* zero (Odom *et al.*, 2000).

Por outro lado, a baixa dimensionalidade dos nanotubos confere a eles propriedades eletrônicas bastante peculiares. Veremos a seguir que um SWNT pode ser metálico ou semicondutor embora não exista nenhum tipo de diferença entre as ligações químicas dos átomos de carbono, dependendo somente dos seus

parâmetros estruturais. Quando uma folha de grafite é enrolada para formar um SWNT, são criadas condições de contorno periódicas nas funções de onda dos elétrons ao longo da circunferência do nanotubo e é dada pela relação:

$$C_h k = 2\pi q$$

em que C_h é o vetor quiral, k o vetor de onda e q um número inteiro (Odom *et al.*, 2000; Dresselhaus e Eklund, 2000; Joselevich, 2004). Essa condição leva à quantização dos vetores de onda (k) ao longo da direção circunferencial, ou seja, nas duas direções perpendiculares ao eixo do nanotubo (na direção de C_h) enquanto que os vetores de onda ao longo da direção do eixo do tubo permanecem quase contínuos (Saito *et al.*, 1998; Jorio *et al.*, 2004). A quantização dos vetores de onda, característica de estruturas 1D, reflete-se nas propriedades eletrônicas dos NTC.

A estrutura de banda eletrônica dos nanotubos pode ser obtida pela aproximação *zone folding* que consiste em cortar a estrutura de banda do grafeno conforme os vetores de onda permitidos como mostrado nas Figuras 4b e 4c (Dresselhaus *et al.*, 2005). As linhas amarelas representam as linhas de corte que correspondem aos vetores de onda permitidos na ZB do grafeno e a separação entre elas é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo (Odom *et al.*, 2000; Joselevich, 2004). Se para um determinado nanotubo, uma das linhas de corte passar pelo ponto K (nível de Fermi) da ZB do grafeno, este terá caráter metálico (Figura 4c). Porém, quando nenhuma das linhas de corte cruzar o ponto K o nanotubo terá característica de semicondutor (Figura 4b), pois terá um gap de energia finita (Odom *et al.*, 2000; Ouyang *et al.*, 2002).

Figura 4. (a) Estrutura de banda eletrônica do grafeno, (b) Estrutura de banda eletrônica de SWNT semicondutor [(n,m) = (4,3)], (c) Estrutura de banda eletrônica de SWNT metálico [(n,m) = (3,3)], (d) Densidade de estados eletrônicos do grafeno, (e) Densidade de estados eletrônicos de SWNT semicondutor e (f) Densidade de estados eletrônicos de SWNT metálico (Joselevich, 2004). Em detalhe, a estrutura de banda eletrônica do grafeno para as bandas π/π^* em uma projeção tri e bidimensional (Ouyang *et al.*, 2002).

De acordo com os cálculos teóricos, a condição para que um nanotubo seja metálico é dada por: $n - m = 3q$, em que q é um número inteiro. Em contrapartida, para um nanotubo ser semicondutor deve satisfazer a condição: $n - m \neq 3q$. A Figura 5 mostra os possíveis SWNT (n,m) que podem ser formados, sendo que aproximadamente $\frac{1}{3}$ dos nanotubos são metálicos e $\frac{2}{3}$ são semicondutores (Saito *et al.*, 1998). Dessa forma, todos os nanotubos do tipo *armchair* ($n=m$) são metálicos

e os nanotubos do tipo zigzag ($m=0$) só serão metálicos se n for um número inteiro múltiplo de três (Saito *et al.*, 1998).

É importante ressaltar que para SWNT de diâmetros menores que 1 nm, a grande curvatura das folhas de grafeno faz com que ocorram mudanças nas distâncias das ligações C-C e além disso, uma rehibridização dos elétrons σ e π . Assim, um método mais exato que o dos vizinhos mais próximos deve ser utilizado para explicar a estrutura eletrônica desses nanotubos (Dresselhaus *et al.*, 2005).

Figura 5. Esquema ilustrativo dos possíveis SWNT (n,m) que podem ser formados. Os círculos brancos correspondem aos nanotubos metálicos e os círculos pretos correspondem aos nanotubos semicondutores (Saito *et al.*, 1998).

Para uma melhor compreensão da estrutura eletrônica dos nanotubos, é conveniente descrevê-lo em termos da densidade de estados eletrônicos (DOS, do inglês *density of states*) ao invés de considerarmos a dispersão eletrônica. Esta pode ser calculada a partir da estrutura de banda através da soma do número de estados eletrônicos (ΔN) em um dado intervalo de energia (ΔE) (Ouyang *et al.*, 2002). A DOS nos nanotubos é muito alta em certas regiões, dando origem a um grupo discreto de

picos em torno do nível de Fermi denominados de singularidades de van Hove (VHSs) como pode ser observado nas Figuras 4e e 4f (Souza Filho e Fagan, 2007; Corio *et al.*, 2008). Esta característica não é observada no grafeno (Figura 4d) onde a densidade de estados varia diretamente com a variação da energia, sendo portanto, uma consequência da natureza unidimensional dos nanotubos. Os níveis abaixo do nível de Fermi são denominados de bandas de valência ou estados ocupados e os níveis acima do nível de Fermi de bandas de condução ou estados desocupados. Nos nanotubos semicondutores, a densidade de estados é zero no nível de Fermi, isto é, existe uma lacuna de energia, “gap”, entre o primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio da banda de condução. Para os nanotubos metálicos, a densidade de estados é constante e diferente de zero no nível de Fermi, e não existe um gap entre as bandas de valência e de condução (Souza Filho e Fagan, 2007; Corio *et al.*, 2008).

Cada SWNT, ou seja, cada par (n,m) , possui um conjunto de VHSs na densidade de estados diferente nas bandas de valência e de condução, e, portanto os valores das energias de transições eletrônicas, E_{ij} , entre as singularidades também são únicos para cada nanotubo (Dresselhaus *et al.*, 2005). Apesar da existência de um grande número de singularidades na DOS, poucas transições ópticas são permitidas pois estão sujeitas às regras de seleção (Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005). Neste contexto, é importante introduzir o conceito de densidade de estados conjunta (JDOS, do inglês *joint density of states*) que corresponde à densidade de estados eletrônicos que podem participar das transições ópticas (Dresselhaus *et al.*, 2005). As transições eletrônicas tanto para os nanotubos semicondutores quanto para os metálicos ocorrem entre as sub-bandas de valência e as sub-bandas de condução ($E_i^V \leftrightarrow E_j^C$) que pertencem a mesma linha

de corte ($i = j$), em outras palavras, as transições são permitidas entre a primeira sub-banda da banda de valência ($i = 1$) com a primeira sub-banda da banda de condução ($j = 1$) e assim por diante como pode ser observado na Figura 6, em que os sobrescritos S e M referem-se a nanotubos semicondutores e metálicos respectivamente (Dresselhaus *et al.*, 1999).

A existência das singularidades na DOS e no seu correspondente JDOS é de grande importância para o espalhamento Raman ressonante dos nanotubos como será visto na seção 1.2.

Figura 6. Densidade de estados eletrônicos para (a) SWNT semicondutores e (b) SWNT metálicos. A energia de Fermi (E_F) está localizada em $E = 0$. Os sobrescritos S e M referem-se a semicondutores e metálicos respectivamente (Dresselhaus *et al.*, 2007).

Devido ao forte acoplamento entre elétrons e fônons no processo de espalhamento Raman ressonante, é de fundamental importância considerar não apenas as propriedades eletrônicas dos nanotubos, mas também as propriedades dos fônons que equivalem a um tipo especial de movimento vibratório em sólidos cristalinos conhecidos como vibrações de rede. Essas vibrações são quantizadas, assim, os fônons representam os modos de vibrações normais quantizados (Pereira,

2009). De um modo aproximado, as relações de dispersão de fônons (como também a densidade de estado de fônons) são obtidas de modo semelhante ao utilizado para descrever a estrutura eletrônica dos nanotubos, ou seja, a partir da relação de dispersão de fônons de uma folha de grafeno baseado nos cálculos da aproximação *zone folding* (Dresselhaus e Eklund, 2000).

1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN E ESPECTROSCOPIA RAMAN EM NANOTUBOS DE CARBONO

1.2.1. Espectroscopia Raman: Aspectos Teóricos

O uso da espectroscopia Raman na caracterização de materiais está relacionado à uma série de características que a tornam conveniente para diversas aplicações tais como:

- requer pouca preparação de amostras (o *laser* incide diretamente sobre a amostra);
- pouca interferência da água;
- pode ser usada para uma vasta gama de materiais;
- moléculas e espécies químicas apresentam uma *impressão digital* espectroscópica – isto é, o conjunto dos modos vibracionais das amostras estão univocamente relacionados à sua identidade química;
- permite a identificação de espécies químicas;

A espectroscopia Raman consiste no fenômeno do espalhamento inelástico de uma radiação eletromagnética monocromática quando esta radiação incide na matéria. A luz espalhada pode ser de dois tipos. A primeira ocorre quando a

frequência da luz espalhada é a mesma da luz incidente (ν_0), neste caso o espalhamento é dito elástico e é denominado de Rayleigh. A segunda relaciona-se ao espalhamento inelástico, e nesse caso a frequência da luz espalhada é diferente da luz incidente, podendo ser maior ($\nu_0 + \nu_v$) ou menor ($\nu_0 - \nu_v$). Assim, o que é medido na espectroscopia Raman é a diferença de frequência que corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais, também chamada de frequência vibracional, ν_v (Sala, 2008). As frequências vibracionais observadas no espectro Raman são originadas dos movimentos das moléculas (vibrações moleculares) que podem ser descritos através das coordenadas normais.

Primeiramente será descrita a origem dos espectros Raman através do modelo clássico (Ferraro e Nakamoto, 1994; Sala, 2008). O espalhamento Raman está relacionado com a variação do momento de dipolo induzido em uma molécula¹ pelo campo elétrico da radiação incidente. Quando uma radiação monocromática (radiação laser) atinge uma amostra, o campo elétrico, E , da radiação induz na molécula um momento de dipolo que está relacionado com E pela polarizabilidade:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

em que $\vec{P}$ é o vetor do momento de dipolo induzido, α a polarizabilidade da molécula e $\vec{E}$ o vetor do campo elétrico da radiação incidente.

A variação da polarizabilidade em função da coordenada interna, q , que descreve o deslocamento da ligação ou do ângulo de equilíbrio entre as ligações, pode ser desenvolvida como uma série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 + \dots$$

¹ No caso de nanotubos de carbono deve ser considerada a célula unitária do sólido cristalino.

em que α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio. Nesta série, os termos de ordem mais alta são desprezados devido à pequena amplitude de vibração da coordenada q sendo portanto α uma função linear de q . Se a molécula está vibrando com uma frequência de vibração, ν_v , o deslocamento q pode ser escrito como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

A magnitude de E é dada por:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Substituindo as expressões de q e E na expressão $P = \alpha E$ obtém-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}$$

Os três termos da equação acima representam o espalhamento da radiação. Assim, de acordo com a teoria clássica, o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, em que o momento de dipolo induzido tem uma componente que oscila com a mesma frequência da radiação incidente, enquanto que o segundo e o terceiro termos correspondem ao espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, de frequências $(\nu_0 + \nu_v)$ e $(\nu_0 - \nu_v)$ respectivamente. É importante salientar que para haver atividade Raman é necessário que $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$, o que significa que deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada interna q a partir da posição de equilíbrio.

Como foi dito anteriormente, quando uma molécula é exposta a uma radiação eletromagnética, o campo elétrico desta radiação causa uma distorção na sua nuvem eletrônica devido à separação de cargas na molécula. Assim sendo, é gerado um momento de dipolo induzido dado por $\vec{P} = \alpha \vec{E}$. Como P e E são vetores, estes são constituídos de três componentes nas direções x , y e z . As relações entre os

componentes do momento de dipolo induzido e os componentes do campo elétrico são dadas pelas equações:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

em que α_{ij} são os componentes do tensor de polarizabilidade. De acordo com a mecânica quântica (Ferraro e Nakamoto, 1994; Sala, 2008) as regras de seleção para haver atividade Raman são definidas pelas integrais:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau$$

em que m e n são os estados vibracionais e Ψ_m e Ψ_n são as funções de onda vibracionais. Deste modo, uma vibração é ativa no Raman se pelo menos um dos componentes das integrais do momento de transição for diferente de zero. Desenvolvendo os componentes da polarizabilidade em série de Taylor obtêm-se:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau.$$

É considerado que a primeira integral é igual a zero devido à ortogonalidade das funções de onda m e n . Para a segunda integral ser diferente de zero e haver atividade no Raman é necessário que $\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0$ e $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau$ sejam diferentes de zero, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade durante a vibração e $\Delta\nu = \pm 1$ no modelo do oscilador harmônico.

Os mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman são mostrados na Figura 7.

Figura 7. Esquema dos mecanismos do espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman Stokes e Raman anti-Stokes).

No processo de espalhamento Raman, a molécula no estado fundamental interage com um fóton incidente de energia $h\nu_0$, passa por um estado intermediário, também chamado de estado virtual (*i*) e em seguida, retorna ou para um estado vibracional excitado, neste caso espalhando fótons com energia $h(\nu_0 - \nu_v)$, denominado de espalhamento Raman Stokes; ou a molécula, após absorver o fóton incidente decai para o mesmo nível vibracional inicial espalhando fótons com mesma energia da inicial conhecido como espalhamento Rayleigh. Este último não fornece informação vibracional sobre a molécula estudada. Porém, pode ocorrer também, do fóton incidente interagir com uma molécula que já se encontra em um estado vibracional excitado e então esta retorna para o estado vibracional fundamental espalhando fótons com energia $h(\nu_0 + \nu_v)$, processo chamado de espalhamento Raman anti-Stokes (Sala, 2008).

Pelo modelo quântico, a intensidade Raman depende do quadrado do tensor de polarizabilidade e da quarta potência da frequência da radiação espalhada através da relação:

$$I = \left(\frac{16\pi^2}{9C^4} \right) I_0 \nu^4 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{mm}|^2$$

Como a intensidade do espalhamento anti-Stokes é relativamente menor considerando-se a temperatura ambiente (a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann) na maioria das vezes os espectros Raman são obtidos na região Stokes (Sala, 2008).

A eficiência do processo de espalhamento, assim como do processo de absorção, pode ser determinada pela seção de choque (Aroca, 2006). A espectroscopia Raman tem uma peculiaridade que é a sua baixa seção de choque, σ , (ca. 10^{-29} cm^2), quando comparadas com outras técnicas espectroscópicas, devido ao fato das transições eletrônicas envolvidas no processo terem características de "transições proibidas". Por exemplo, as seções de choque na espectroscopia de absorção no infravermelho e na emissão de fluorescência têm, respectivamente, ordens de magnitude de ca. 10^{-21} cm^2 e 10^{-19} cm^2 (Aroca, 2006).

Historicamente, as aplicações analíticas da espectroscopia Raman eram limitadas por sua relativa baixa sensibilidade, e o grande desafio é exatamente aumentar de maneira significativa a seção de choque Raman e consequentemente a sensibilidade da técnica. As técnicas modernas de espectroscopia incluem um poderoso conjunto de técnicas espectroscópicas intensificadas, nos quais os mais conhecidos e estudados efeitos de intensificação são o efeito de espalhamento Raman ressonante (ca. 10^{-24} cm^2) e o efeito de espalhamento Raman intensificado

pela superfície, ou SERS (do inglês, *surface-enhanced Raman scattering*) (ca. 10^{-16} σcm^{-2}) (Aroca, 2006).

Usualmente, a radiação excitante no processo de espalhamento Raman possui energia menor do que a necessária para que ocorra uma transição eletrônica da molécula. No entanto, quando a energia da radiação incidente corresponde à energia de uma transição eletrônica intensa de um composto, ocorrerá a intensificação de alguns modos vibracionais, ou seja, aqueles atribuídos ao grupo cromóforo responsável pela transição eletrônica. Este aumento das intensidades de algumas bandas Raman pode atingir um fator da ordem de 10^3 a 10^5 , fenômeno conhecido por espalhamento Raman ressonante (Sala, 2008).

Outra maneira de aumentar a seção de choque Raman ocorre quando a molécula em questão encontra-se adsorvida sobre uma superfície metálica com determinadas características. Trata-se do espalhamento Raman intensificado pela superfície, ou SERS. A existência desse efeito permite o uso da espectroscopia Raman de forma muito mais abrangente, abrindo possibilidades de aplicação da espectroscopia vibracional para análise nas escalas de nano-, pico- e femtograma.

No efeito SERS, o sinal Raman de espécies adsorvidas em superfícies metálicas é intensificado por diversas ordens de magnitude, facilitando a observação do espectro de um pequeno número moléculas. A técnica SERS torna-se portanto muito mais sensível do que o Raman normal.

1.2.2. Espectroscopia Raman em nanotubos de carbono

Em 1997, Rao e colaboradores (Rao *et al.*, 1997) publicaram o primeiro trabalho utilizando a espectroscopia Raman no estudo de SWNT. Desde então, a

espectroscopia Raman é uma das ferramentas mais poderosas para a caracterização de NTC apresentando uma série de vantagens práticas para este tipo de material, tais como, não necessita de preparação de amostra, é uma análise não destrutiva e de rápida aquisição dos espectros quando comparado à outros métodos de caracterização como por exemplo, a espectroscopia de tunelamento por varredura e de fotoelétrons de raio-X (Belin e Epron, 2005). Mas o que mais impressiona nesta técnica é que os espectros Raman dos nanotubos são ricos em informações sobre as suas propriedades estruturais e eletrônicas, permitindo, por exemplo, obter a distribuição de diâmetro em SWNT em feixes e a distinção entre o caráter metálico ou semicondutor que os nanotubos apresentam através de mudanças ocorridas no espectro Raman tais como intensidade, deslocamento nos números de onda e perfil das bandas (Jorio *et al.*, 2003; Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005; Dresselhaus *et al.*, 2010), assim como também é possível verificar a presença de defeitos nos tubos (Dresselhaus *et al.*, 2010). Além disso, os nanotubos são bastante sensíveis e reagem às mudanças no seu ambiente, e tais mudanças podem ser facilmente detectáveis por espectroscopia Raman, o que torna esta técnica bastante apropriada para caracterização, por exemplo, dos nanotubos modificados nas suas superfícies.

A intensidade Raman das bandas dos NTC depende da DOS disponível para as transições ópticas (Jorio *et al.*, 2003; Jorio *et al.*, 2004) e a intensificação do sinal espalhado será observada quando a energia do fóton incidente é coincidente ou próxima da energia de uma transição, E_{ij} , opticamente permitida entre as VHSs na JDOS de um determinado nanotubo (n,m) (Jorio *et al.*, 2003; Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005; Corio *et al.*, 2008). No processo Raman ressonante ocorre um forte acoplamento entre elétrons e fônons que sob as condições de ressonância

originam espectros Raman incomuns e com características especiais. De um ponto de vista quântico, este processo ocorre nas seguintes etapas: absorção de luz pelo nanotubo seguido pela criação de um par *elétron-buraco*, espalhamento do elétron por um fônon e por fim, a recombinação do par *elétron-buraco* com o espalhamento do fóton (Jorio *et al.*, 2004; Thomsen *et al.*, 2004; Leite, 2005).

De acordo com Jorio e colaboradores (Jorio *et al.*, 2001), em condição de ressonância, o sinal espalhado é tão intenso que é possível observar espectros Raman de SWNT isolados (preparados em substrato de Si/SiO₂). Neste caso, o processo é altamente seletivo para um SWNT particular, pois este possui um único conjunto de energias de transições eletrônicas (Dresselhaus *et al.*, 2002; Dresselhaus *et al.*, 2002). Em feixes de SWNT, apenas os SWNT com energia E_{ij} em ressonância com a energia do fóton incidente contribuirão para o espectro Raman observado (Dresselhaus *et al.*, 1999).

A Figura 8 mostra um exemplo de um espectro Raman típico de SWNT em feixes (Dresselhaus *et al.*, 2007). As principais bandas características deste nanotubo correspondem, em geral, ao conjunto de bandas na região de 120 a 350 cm⁻¹ atribuída ao modo de respiração radial, à banda intensa em torno de 1550-1650 cm⁻¹ denominada de banda-G tangencial, e às bandas na região de 1300-1350 cm⁻¹ e na região acima de 2600 cm⁻¹ que são originadas de um processo de espalhamento de segunda ordem e são denominadas de banda-D e banda-G' respectivamente. Bandas fracas na região de 600 a 1200 cm⁻¹ e na região de 1700 a 2000 cm⁻¹ são bandas de combinações. Nas seções a seguir serão descritos os aspectos mais relevantes de cada banda.

Figura 8. Espectro Raman de SWNT.

1.2.2.1. Modo de respiração radial

O modo RBM (do inglês *radial breathing mode*), ou modo de respiração radial, corresponde à vibração em fase dos átomos de carbono na direção radial, ou seja, como se o tubo estivesse respirando. Essa banda é característica unicamente de nanotubos do tipo SWNT e aparece em frequências baixas (ω_{RBM}) entre 120 e 350 cm^{-1} (Figura 8). O aspecto mais notável dessa banda é que ela pode ser utilizada para estimar os diâmetros dos SWNT através da relação inversa da frequência com o diâmetro do tubo (d_t) (Jorio *et al.*, 2003; Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005):

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} (\text{cm}^{-1}) + B$$

em que A e B são constantes determinadas experimentalmente. Por exemplo, para feixes de SWNT onde existe a interação entre os tubos, foram encontrados valores

de A e B iguais a 234 cm^{-1} e 10 cm^{-1} , respectivamente em que B é um deslocamento do número de onda devido à interação tubo-tubo. Para SWNT isolados em substrato de silício oxidado, foram encontrados valores de A e B iguais a 248 cm^{-1} e 0 , respectivamente (Araujo *et al.*, 2010). Neste último, a medida da frequência RBM permite, além do diâmetro do tubo, a determinação da energia da transição eletrônica E_{ij} que participa do processo de espalhamento Raman (Dresselhaus *et al.*, 2002).

O espectro Raman na região da banda RBM de uma amostra contendo feixes de SWNT com diferentes valores (n,m) é fortemente dependente da energia do laser (E_{laser}) utilizada para excitar a amostra. Assim, um espectro do modo RBM contém a contribuição de diferentes tubos (n,m) que estão em ressonância com a E_{laser} . Neste caso, para se obter uma completa caracterização da distribuição do diâmetro dos tubos é necessário utilizar diferentes energias de laser na obtenção dos espectros (Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005).

1.2.2.2. Banda G

Outra importante banda Raman bastante utilizada para caracterizar os SWNT consiste em uma banda intensa observada em torno de $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$. Esta banda é originada do grafite e está associada com os modos vibracionais tangenciais dos nanotubos, ou seja, dos estiramentos C-C e é denominada de banda-G tangencial (Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005). Porém, ao contrário da banda G do grafite (Figura 9a), a qual apresenta um único pico ajustado por uma função Lorentziana em 1582 cm^{-1} , a banda G dos SWNT é composta de vários picos (de diferentes simetrias) em consequência do efeito da quebra de simetria da vibração

tangencial associado à curvatura da folha de grafeno (Jorio *et al.*, 2003). No entanto, para simplificar as análises, têm sido considerado apenas os dois picos mais intensos denominados de G^+ , associado à vibração dos átomos de carbono ao longo do eixo do tubo e G^- associado à vibração dos átomos de carbono na direção circunferencial (Figuras 9c e 9d) (Jorio *et al.*, 2003; Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005; Dresselhaus *et al.*, 2007).

Uma importante informação obtida da banda G está na caracterização do caráter metálico e semicondutor dos SWNT através da análise da forma da banda. Os SWNT metálicos (Figura 9d) apresentam um alargamento da componente G^- devido a presença de elétrons livres e a banda tem um ajuste de forma por uma função do tipo BWF (Breit-Wigner-Fano) enquanto que a componente G^+ pode ser ajustada por uma função Lorentziana (Brown *et al.*, 2001). Em SWNT semicondutores (Figura 9c) a banda G pode ser composta por até 5 componentes com ajuste de forma Lorentziana (Dresselhaus *et al.*, 1997; Jorio *et al.*, 2003; Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005; Dresselhaus *et al.*, 2010).

Assim como a banda RBM, a banda G também é fortemente dependente da E_{laser} . Pimenta e colaboradores (Pimenta *et al.*, 1998) utilizaram diversas E_{laser} para excitar uma amostra de SWNT contendo feixes de nanotubos (Figura 10) e observaram a dependência da E_{laser} em ressonância com as transições ópticas dos diferentes nanotubos (n,m) contidos na amostra. Dessa forma, variando a E_{laser} é possível o estudo separado de SWNT semicondutores de metálicos contidos em um feixe de SWNT (Jorio *et al.*, 2002).

Figura 9. Espectros Raman na região da banda G do (a) grafite, (b) MWNT, (c) SWNT metálico e (d) SWNT semiconductor (Jorio *et al.*, 2003).

Figura 10. Espectros Raman na região da banda G de SWNT obtidos com diferentes energias de laser (Pimenta *et al.*, 1998).

Além disso, a frequência da componente G^+ é sensível à adição de um dopante e, portanto é utilizada para examinar o processo de transferência de carga decorrente da dopagem nos SWNT (Rao e Voggu, 2010). Foram observados deslocamentos para maior número de onda na adição de receptores de elétrons e para menor número de onda na adição de doadores de elétrons (Dresselhaus *et al.*, 2005).

Por exemplo, Voggu e colaboradores (Voggu *et al.*, 2008) investigaram as interações entre SWNT com diversas moléculas orgânicas doadoras e receptoras de elétrons através do processo de transferência de carga e observaram efeitos opostos nos espectros Raman: a banda G^- em 1540 cm^{-1} , característica de SWNT metálicos, está presente nos SWNT em interação com moléculas doadoras de elétrons. Ao contrário, esta banda desaparece no espectro Raman dos nanotubos em interação com moléculas aceptoras de elétrons.

Rao e colaboradores (Rao *et al.*, 1997) observaram um processo de transferência de carga entre o SWNT e moléculas dopantes através do deslocamento para menores frequências da banda G tangencial em SWNT dopado com doadores de elétrons tais como potássio (K) e rubídio (Rb) e para maiores frequências em SWNT dopado com um receptor de elétrons como a molécula de bromo (Br_2). Fagan e colaboradores (Fagan *et al.*, 2005) também observaram o comportamento doador e receptor de elétrons, respectivamente, de Ag e CrO_3 adsorvidos na superfície dos SWNT através dos deslocamentos e perfil da banda G.

Se nos SWNT a banda G é sensível aos efeitos eletrônicos, nos MWNT essa particularidade não é perceptível e as características Raman que os distinguem do grafite não são tão evidentes quanto nos SWNT como pode ser observado na Figura 9b. Este comportamento é devido ao efeito da distribuição de diâmetros dos vários

tubos presentes no MWNT, que pode variar de pequenos (tubos internos) a grandes diâmetros (tubos externos) (Jorio *et al.*, 2003; Dresselhaus *et al.*, 2005). Assim, o seu espectro Raman corresponde à média do sinal característico dos diferentes tubos que formam o MWNT. A frequência da banda G dos MWNT é próxima a do grafite, porém, exibe uma forma de banda assimétrica com um ombro aparecendo em frequências maiores (Jorio *et al.*, 2003; Dresselhaus *et al.*, 2005).

1.2.2.3. Bandas D e G'

Além da banda RBM e da banda G, existem outras duas importantes bandas no espectro Raman dos nanotubos que são características de materiais de carbono sp^2 , conhecidas como banda D e banda G'. Ambas as bandas são originadas de um processo de espalhamento Raman com dupla ressonância na qual envolve uma etapa de espalhamento extra com um fônon e um defeito ou dois fônons participando do processo. Diferentemente do espalhamento Raman descrito anteriormente, após a absorção de um fóton pelo material e a criação de um par *elétron-buraco*, o elétron é espalhado por um fônon e em seguida, o elétron é espalhado novamente por um defeito ou por outro fônon para finalmente recombinar com o buraco emitindo o fóton espalhado (Saito *et al.*, 2003; Jorio *et al.*, 2004). No primeiro caso, quando a dupla ressonância envolve um fônon e um defeito, dá-se origem à banda induzida por defeitos, denominada de banda D (D de desordem). Esta banda aparece na região de 1300 a 1350 cm^{-1} e a sua principal importância está relacionada na caracterização dos defeitos que podem estar associados com a presença de heteroátomos, impurezas, vacâncias, pares heptágonos-pentágonos na rede hexagonal, dobras e etc (Jorio *et al.*, 2004). A intensidade da banda D é

proporcional à quantidade de desordem na amostra e uma relação bastante utilizada para quantificar esta desordem é por meio do cálculo da razão das intensidades Raman da banda D com a banda G, isto é, I_D/I_G (Dresselhaus *et al.*, 2010). Simmons e colaboradores (Simmons *et al.*, 2006) demonstraram o aumento da densidade de defeitos através do aumento de I_D/I_G quando os SWNT foram expostos à radiação UV e ozônio.

A outra banda originada do processo de dupla ressonância quando o espalhamento extra ocorre por um fônon corresponde à harmônica da banda-D, observada na região do espectro compreendida entre 2600 a 2700 cm^{-1} , conhecida como banda G' (Dresselhaus *et al.*, 2000; Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005). Esta banda também fornece informações sobre a estrutura eletrônica e vibracional dos SWNT.

1.3. COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E POLÍMEROS

O primeiro trabalho encontrado na literatura sobre a inclusão de NTC em polímeros foi reportado por Ajayan e colaboradores (Ajayan *et al.*, 1994) três anos após a descoberta dos MWNT. De alguns anos pra cá, houve um crescimento exponencial de publicações a respeito de compósitos baseados em nanotubos e polímeros, sejam eles condutores ou isolantes. A principal vantagem desses materiais é que a combinação dos dois constituintes introduz novas propriedades eletrônicas e mecânicas, tais como, a condutividade, força, resistência e durabilidade ao polímero podendo ser utilizadas nas mais diversas aplicações (Baibarac e Gómez-Romero, 2006; Coleman *et al.*, 2006; Bal e Samal, 2007), tais como, capacitores eletroquímicos (Hughes *et al.*, 2002), sensores de gás e biossensores

(Gao *et al.*, 2003; An *et al.*, 2004), dispositivos eletrônicos tais como diodo orgânico emissor de luz (OLED, do inglês *organic light emitting diodes*) e células fotovoltaicas (Ago *et al.*, 1999). Podem ser utilizados também como pontas de prova de AFM (Esplandiu *et al.*, 2004) e como nanofios em dispositivos nanoeletrônicos (Blanchet *et al.*, 2004), dentre diversas outras aplicações.

Além disso, deve-se levar em conta que para o melhor proveito das propriedades intrínsecas dos novos materiais formados é essencial que haja uma boa interação na interface entre a superfície do nanotubo e o polímero de tal maneira que ocorra um processo de transferência de carga da matriz polimérica para os nanotubos ou vice-versa (Bal e Samal, 2007; Lefrant *et al.*, 2009). Neste contexto, a espectroscopia Raman tem se mostrado uma das técnicas mais poderosas na caracterização desses compósitos, pois são utilizadas não somente para obter informações sobre as propriedades vibracionais e eletrônicas dos nanotubos (Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005) como também é frequentemente usada na identificação qualitativa de diversos compostos através da análise das frequências características e da intensidade Raman (Ferraro e Nakamoto, 1994). Particularmente, os nanotubos são bastante sensíveis e reagem às mudanças no seu ambiente, e tais mudanças podem ser facilmente detectáveis por espectroscopia Raman, o que torna esta técnica bastante apropriada para a caracterização de compósitos por nanotubos de carbono e polímeros (Lefrant *et al.*, 2009; McClory *et al.*, 2009). Utilizando-se dessa característica, muitos trabalhos têm sido reportados na literatura com a finalidade de obter informações a respeito da interação entre os nanotubos e os polímeros através da análise da estrutura da interface.

Os trabalhos encontrados na literatura têm focado nos dois tipos de polímeros para formar compósito com os nanotubos. De um lado, têm-se os estudos

envolvendo os polímeros isolantes como, por exemplo, o trabalho de Stéphan e colaboradores (Stéphan *et al.*, 2002). Nesse estudo, os autores investigaram o aumento da condutividade elétrica em filmes de MWNT e polimetilmetacrilato (MWNT/PMMA) e utilizaram a espectroscopia Raman como uma das ferramentas para caracterizar e examinar as possíveis interações entre os dois constituintes do compósito. Em outro trabalho, Chen e colaboradores (Chen *et al.*, 2005) demonstraram, através da espectroscopia Raman, que a interação entre SWNT e PMMA, obtidas por dois diferentes procedimentos, causaram mudanças significantes nas propriedades eletrônicas dos compósitos.

Por outro lado, as pesquisas envolvendo estudos da interface de compósitos baseados em polímeros condutores e NTC têm também chamado muito a atenção da comunidade científica. No trabalho de McCarthy e colaboradores (Mc Carthy *et al.*, 2002) o compósito de poli(m-fenilenovinileno-co-2,5-dioctiloxi-p-fenilenovinileno) (PmPV) e SWNT (PmPV/SWNT) foi caracterizado por métodos espectroscópicos para avaliar o efeito da interação do SWNT com o polímero. Lefrant e colaboradores (Lefrant *et al.*, 2005) e Baibarac e colaboradores (Baibarac *et al.*, 2003) mostraram por técnicas espectroscópicas Raman e Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared*) que diferentes rotas de síntese utilizadas para preparar compósitos de SWNT e polianilina (SWNT/PANI) resultam em diferentes materiais com propriedades eletrônicas distintas. Wu e colaboradores (Wu *et al.*, 2009) sintetizaram compósitos de polipirrol (PPy) e MWNT (MWNT/PPy) de elevada condutividade e solubilidade e utilizaram a espectroscopia Raman como uma das técnicas para caracterizar suas estruturas. Os espectros Raman, em conjunto com outras técnicas, mostraram que os compósitos MWNT/PPy estão no estado dopado.

Trabalhos nesse tema também já foram realizados em nosso grupo de pesquisa no estudo de compósitos formados entre NTC e PANI (Nascimento *et al.*, 2005; Nascimento *et al.*, 2010). Por exemplo, Nascimento e colaboradores (Nascimento *et al.*, 2010) investigaram, através da espectroscopia Raman Ressonante, as interações entre SWNT/PANI preparados por polimerização in situ da anilina em um meio contendo SWNT oxidados. Os autores sugeriram a ocorrência de um processo de transferência de carga entre a PANI e os nanotubos semicondutores.

Há vários polímeros que já foram e estão sendo estudados como matrizes em materiais compósitos. No entanto, a investigação das propriedades desses materiais em conjunto com a análise das interações NTC-polímero ainda são objeto de significativo interesse. Dentre os polímeros condutores mais estudados encontra-se o polipirrol devido à sua alta condutividade e estabilidade oxidativa em diferentes ambientes químicos. Além disso, a possibilidade do uso de soluções aquosas e a facilidade de síntese tornam esse material viável para aplicações em escala comercial (Maddison e Unsworth, 1989). Por exemplo, a estabilidade química desse material motivou a comercialização de baterias de polipirrol-lítio pela BASF e Varta (Zoppi e De Paoli, 1993). Foi reportado também, que o PPy é um dos polímeros condutores mais estáveis em relação à sua aplicabilidade como sensores químicos (Vigmond *et al.*, 1995). Diante dessas considerações, nosso estudo atentou-se em utilizar o polipirrol como matriz para formar compósitos com nanotubos de carbono.

1.4. NANOTUBOS DE CARBONO NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Processos de fotocatalise heterogênea utilizando materiais semicondutores pertencem a uma classe dos processos oxidativos avançados (POA) os quais são métodos eficientes na decomposição de poluentes orgânicos em água ou ar (Hoffman *et al.*, 1995; Fox e Dulay, 2008). Dentre os materiais semicondutores, um dos mais utilizados é o dióxido de titânio, TiO_2 , devido a algumas propriedades convenientes: apresenta custo baixo, é pouco tóxico, altamente estável em todas as suas formas cristalinas e bastante eficiente nos processos de fotocatalise (Linsebigler *et al.*, 1995; Nogueira e Jardim, 1998).

O método de fotocatalise baseia-se na ativação do semicondutor através da incidência de radiação com comprimento de onda adequado, promovendo os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), e formando pares *elétron-buraco*, que são sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas através da geração de radicais, que são os responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos (Figura 11) (Mills e Le Hunte, 1997; Nogueira e Jardim, 1998; Herrmann, 1999). De um modo geral, os buracos fotogerados podem reagir com a água ou íons hidroxilas adsorvidos na superfície do catalisador produzindo principalmente radicais hidroxila, e os elétrons fotogerados, na presença do oxigênio molecular dissolvido e da água, levam a formação de superóxido e outras espécies altamente reativas, as quais participam da degradação dos contaminantes orgânicos presentes em solução (Hoffman *et al.*, 1995; Nogueira e Jardim, 1998). Outra possibilidade em termos de mecanismos seria a oxidação ou redução direta das moléculas orgânicas adsorvidas sobre o semicondutor. Assim, quando soluções aquosas contendo impurezas orgânicas são expostas à luz na

presença de partículas de TiO_2 , as moléculas orgânicas se decompõem, idealmente levando à formação de CO_2 e H_2O . Entretanto, uma desvantagem no uso de semicondutores como fotocatalisadores é a rápida recombinação dos elétrons e buracos fotogerados, diminuindo a eficiência da degradação, pois apenas uma pequena parcela de elétrons e buracos participa na reação fotocatalítica (Linsebigler *et al.*, 1995; Mills e Le Hunte, 1997; Kuo, 2008).

Figura 11. Esquema ilustrativo da ativação de um semicondutor (TiO_2). BV e BC correspondem, respectivamente, às bandas de valência e condução.

Assim, o rendimento da atividade fotocatalítica depende sobretudo da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de desativação do semicondutor envolvendo a recombinação do par *elétron-buraco* (Nogueira e Jardim, 1998). Neste contexto, várias abordagens têm sido desenvolvidas a fim de aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 seja pelo aumento da área superficial, ou ainda pela diminuição da recombinação do par *elétron-buraco*, como por exemplo, através do uso de TiO_2 nanocristalino (Nagaveni *et al.*, 2004; Venkatachalam *et al.*, 2007), dopagem de íons

(Zhang *et al.*, 1998; Yu *et al.*, 2002) ou adição de um co-adsorvente tais como sílica, alumina, zeólitas, argilas ou carbonos ativados (Torimoto *et al.*, 1996; Tryba *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2006). Mais recentemente, a aplicação de NTC na fotodegradação de corantes e outros poluentes orgânicos têm atraído muita atenção da comunidade científica devido à grande capacidade dos nanotubos em aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 (Yu *et al.*, 2005; Yao *et al.*, 2008; Woan *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2010).

Atualmente, há diversos trabalhos publicados na literatura que reportam o aumento da eficiência fotocatalítica do TiO_2 na presença de nanotubos de carbono na degradação de compostos orgânicos. Em grande parte desses trabalhos são propostos mecanismos que ocorrem durante o processo fotocatalítico na presença dos nanotubos (Wang *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006; Ahmmad *et al.*, 2008; Kuo, 2008; Woan *et al.*, 2009). Em resumo, sugere-se que os NTC reduzem a recombinação do par *elétron-buraco* devido à sua grande capacidade de aceitar elétrons do TiO_2 gerados a partir do processo fotoexcitação (Woan *et al.*, 2009). Assim, os elétrons migrados do TiO_2 para os nanotubos podem reagir com o oxigênio molecular formando radicais hidroxila, responsáveis pela destruição dos poluentes orgânicos adsorvidos diretamente na superfície dos nanotubos (Yu *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2005; Ahmmad *et al.*, 2008; Kuo, 2009; Xu *et al.*, 2010). Além disso, os nanotubos apresentam uma grande área superficial específica proporcionando um aumento da afinidade do catalisador pelas moléculas poluentes (Woan *et al.*, 2009). De acordo com Lee e colaboradores (Lee *et al.*, 2005), 0,8 mg de nanocompósito de TiO_2 -MWNT possui área superficial BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) de $172 \text{ m}^2/\text{g}$ (a área superficial BET do Degussa P25 é $50 \text{ m}^2/\text{g}$).

Yao e colaboradores (Yao *et al.*, 2008) mostraram que um simples método de hidratação e desidratação pode criar compósitos de NTC e TiO_2 com capacidade de aumentar a atividade fotocatalítica na oxidação do fenol em comparação à anatase pura e ao TiO_2 Degussa P25. Além disso, os autores observaram que compósitos preparados a partir de SWNT fornecem melhores catalisadores para a degradação do fenol que os compostos por MWNT. Yu e colaboradores (Yu *et al.*, 2005) sintetizaram compósitos com maior atividade fotocatalítica que compósitos de TiO_2 /carbono ativado e TiO_2 Degussa P25 na degradação da acetona. Gao e colaboradores (Gao *et al.*, 2009) e Xu e colaboradores (Xu *et al.*, 2010) reportaram o aumento na velocidade de degradação de corantes orgânicos de nanocompósitos de nanotubos de carbono e dióxido de titânio e mostraram que os nanotubos de carbono agem como um agente dispersante ou suporte para controlar a morfologia do dióxido de titânio e prevenir a aglomeração das partículas de TiO_2 formadas.

Atualmente, existem vários métodos de síntese de nanocompósitos baseados em NTC e TiO_2 , tais como o processo sol-gel convencional (Jitianu *et al.*, 2004; Luo *et al.*, 2007), hidrotérmico (Xia *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2007; Yen *et al.*, 2008), impregnação simples (Xu *et al.*, 2010) e irradiação ultrasônica (Yu *et al.*, 2005). Yen e colaboradores (Yen *et al.*, 2008) estudaram o efeito do procedimento de síntese (sol-gel e hidrotérmico) na morfologia e na atividade fotocatalítica do nanocompósito de MWNT e TiO_2 . Os autores observaram uma melhor dispersão do TiO_2 na superfície do MWNT no nanocompósito preparado pelo sistema sol-gel que consequentemente apresentou melhor desempenho na atividade fotocatalítica para a oxidação do óxido de nitrogênio em comparação com aquele preparado pelo método hidrotérmico.

Além disso, estudos têm demonstrado que o contato entre o nanotubo e o semicondutor é de extrema importância no processo fotocatalítico. No caso de materiais compósitos, os NTC estão diretamente ligados no dióxido de titânio e independentemente do tipo de ligação, seja ela de natureza física ou química, há um acentuado aumento na atividade fotocatalítica do TiO_2 na degradação de diferentes poluentes orgânicos. Kuo (Kuo, 2008) e Yu e colaboradores (Yu *et al.*, 2005) mostraram que apenas uma simples mistura física de nanotubos de carbono com dióxido de titânio presentes no sistema fotocatalítico aumentam a velocidade de degradação de soluções aquosas de corantes azo sob radiação ultravioleta. Em contraste, Yao e colaboradores (Yao *et al.*, 2008) e Xu e colaboradores (Xu *et al.*, 2010) não observaram o aumento da atividade fotocatalítica ao investigarem os processos de fotodegradação do corante alaranjado de metila e fenol, respectivamente, apenas na presença de nanotubos de carbono no sistema fotocatalítico. Os autores relatam que uma simples mistura mecânica entre os nanotubos e o TiO_2 não é capaz de criar um bom contato interfacial entre os dois componentes.

Considerando o que foi exposto, o interesse na melhor compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos fotocatalíticos mediados por tais compósitos recai em um primeiro momento na compreensão da natureza da interação entre os nanotubos de carbono (tanto de paredes simples quanto de paredes múltiplas) e o material semicondutor utilizado no processo fotocatalítico.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral o estudo espectroscópico de compósitos envolvendo nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT) e paredes múltiplas (MWNT) voltados para aplicações em catálise, como por exemplo, compósitos formados com o semicondutor TiO_2 e compósitos envolvendo materiais poliméricos, mais especificamente o polipirrol. Busca-se a investigação de evidências de interação entre os nanotubos de carbono com determinadas nanoestruturas evidenciada através da espectroscopia Raman.

Dentre os objetivos específicos podemos citar:

- A síntese de compósito de nanotubos de carbono, MWNT e SWNT, e TiO_2 nanoestruturado e caracterização através de diferentes metodologias a saber: espectroscopia Raman, difração de Raio-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, objetivou-se o estudo da interação entre os nanotubos de carbono e as nanoestruturas de TiO_2 através da espectroscopia Raman.
- O estudo comparativo dos processos de degradação do corante verde de Janus B em suspensão de TiO_2 e na mistura de TiO_2 e MWNT em diferentes valores de pH iniciais do corante através da espectroscopia de absorção no UV-Vis e espectroscopia Raman. Têm-se em vista também, a investigação dos intermediários formados nos sistemas de catalisadores através dos espectros SERS das soluções degradadas e FT-Raman dos catalisadores sólidos.
- A síntese e caracterização de compósito de nanotubos de carbono, MWNT e SWNT, e filme de polipirrol através da espectroscopia de absorção no UV-Vis-NIR e espectroscopia Raman. Além disso, busca-se o estudo da interação entre os nanotubos de carbono e polipirrol através da espectroscopia Raman e a

identificação estrutural do polipirrol no compósito através da espectroscopia Raman ressonante.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

- MWNT - Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- SWNT - Carbon Solutions Inc.;
- Isopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) - Aldrich Co;
- Ácido Dodecilbenzenosulfônico - Aldrich Co;
- Etanol absoluto - F. Maia Ind. e Com. Ltda;
- Ácido acético glacial - F. Maia Ind. e Com. Ltda;
- Hidróxido de amônio - Nuclear;
- Tetracloreto de titânio (TiCl_4) - Merck;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) - Nuclear;
- Pirrol 98% - Aldrich Co.;
- 2-propanol - J. T. Baker;
- Persulfato de amônio (PSA) - Synth;
- Dióxido de titânio - TiO_2 Degussa P25^R (70% anatase e 30% rutila);
- Corante Verde de Janus B ($\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClN}_6$) - Merck;
- Ácido nítrico 65% (HNO_3) - F. Maia Ind. e Com. Ltda;
- Hidróxido de sódio (NaOH) - Nuclear;
- Nitrato de prata (AgNO_3) - Aldrich Co;
- Citrato de sódio - Aldrich Co;
- Membrana de filtro LCR em PTFE modificado (0,45 μm) - Millipore;
- Suporte de filtração - Millipore.

3.2. AMOSTRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO

A amostra de MWNT foi doada pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e foi sintetizada pelo método de deposição química de vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) usando ferroceno como catalisador e gás etileno como fonte de carbono.

A amostra de SWNT foi comprada da Carbon Solutions Inc. (CSI), e foi utilizada sem tratamento adicional. De acordo com a empresa, os SWNT foram sintetizados usando o método de descarga em arco elétrico usando Ni/Y como catalisador. Os SWNT tendem a ocorrer em feixes e de acordo com a CSI o comprimento dos feixes varia de 1 a 5 μm e os diâmetros variam de 2 a 10 nm.

3.3. OXIDAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os NTC utilizados na síntese dos compósitos estudados nesse trabalho assim como os empregados na fotodegradação do corante verde de Janus B foram os oxidados em ácido nítrico de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

A metodologia para a oxidação dos MWNT foi adaptada dos procedimentos descritos na literatura por Rosca e colaboradores (Rosca *et al.*, 2005). Em um balão de vidro de 125 mL de fundo redondo equipado com condensador de refluxo, foram suspensas amostras de uma determinada quantidade de MWNT em determinados volumes de ácido nítrico concentrado 65%, obtendo sempre uma concentração final de 5 mgm.L^{-1} . A mistura foi mantida sob agitação magnética e refluxo à aproximadamente 120°C durante 48 horas. A suspensão foi filtrada utilizando suporte de filtração da Millipore com membrana de filtro de 0,45 μm de diâmetro de

poro, e lavada várias vezes com água deionizada até alcançar pH em torno de 7. Por fim, as amostras foram secas à 100°C por 24 horas.

A metodologia para a oxidação dos SWNT foi adaptada dos procedimentos descritos na literatura por Zhang e colaboradores (Zhang *et al.*, 2003) e Hu e colaboradores (Hu *et al.*, 2003). Em um balão de vidro de 125 mL de fundo redondo equipado com condensador de refluxo, foram suspensas 100 mg de MWNT em 15 mL de ácido nítrico 3 mol.L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação magnética e refluxo à aproximadamente 120 °C durante 24 horas. A suspensão foi filtrada utilizando suporte de filtração da Millipore com membrana de filtro de 0,45 µm de diâmetro de poro, e lavada várias vezes com água deionizada até alcançar pH em torno de 7. Por fim, as amostras foram secas a 60°C por 24 horas.

3.4. METODOLOGIAS DE SÍNTESE

3.4.1. Síntese do compósito de MWNT e TiO₂

O método mais comumente utilizado na síntese do compósito de NTC e TiO₂, o sol-gel, consiste na nucleação e crescimento *in situ* de partículas de óxido de titânio a partir de um precursor em nanotubos dispersos em um meio líquido (Woan *et al.*, 2009). Um dos grandes desafios do método sol-gel é conseguir uma boa dispersão dos NTC nos solventes alcoólicos contendo os precursores podendo levar a um revestimento não homogêneo dos nanotubos pelo TiO₂ (Gao *et al.*, 2008; Woan *et al.*, 2009; Gao *et al.*, 2009). O compósito de MWNT e TiO₂ foi sintetizado através do método sol-gel envolvido por surfactante de acordo com o procedimento descrito por Gao e colaboradores (Gao *et al.*, 2008; Gao *et al.*, 2009). A metodologia

empregada consiste em dispersar uma quantidade de nanotubos de carbono em uma solução aquosa do ácido dodecilbenzenosulfônico. De acordo com os autores, este método permite um revestimento uniforme e bem definido das nanopartículas de TiO_2 nas paredes externas dos nanotubos. Porém, como nosso estudo tinha como objetivo obter evidências de interação do nanotubo com o catalisador, a síntese foi realizada usando uma quantidade menor do precursor de titânio, conforme descrito a seguir.

Nesta síntese, 35 mg de MWNT (pristina e tratados com ácido) foram adicionados em uma solução aquosa de dodecilbenzenosulfonato de sódio 0,5% em massa, com uma concentração final de MWNT de $14,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. A solução foi sonicada por 1 hora e mantida sob agitação magnética a noite toda. A esta suspensão foi adicionado 20 mL de etanol absoluto e mantida sob agitação durante 30 minutos. Paralelamente, uma quantidade de isopropóxido de titânio, na razão MWNT/ TiO_2 igual a 0,45 em peso, foi misturada com 15 mL de etanol absoluto e ácido acético glacial sob agitação por 30 minutos. Esta última solução foi então adicionada na suspensão contendo o MWNT, gota a gota e sob vigorosa agitação magnética e assim mantidos durante 2 horas. Uma solução de amônia $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 10 mL de etanol absoluto foram adicionadas ao sistema com agitação por mais 30 minutos. A suspensão foi filtrada, lavada com etanol e seca à 60°C . Por fim o compósito foi calcinado à 500°C por 30 minutos para cristalizar o TiO_2 . Os compósitos assim obtidos foram guardados em frascos eppendorfs até a sua caracterização.

3.4.2. Síntese do compósito de SWNT e TiO_2

O compósito de SWNT e TiO_2 foi sintetizado através da metodologia baseada no procedimento descrito por Xie e colaboradores (Xie *et al.*, 2007; Xie *et al.*, 2010). Em um balão de fundo redondo, foram adicionados gota a gota, 1,8 mL de TiCl_4 em 150 mL de água deionizada em um banho de gelo sob constante agitação magnética. A mistura foi mantida assim durante 30 minutos. Após esse tempo, o pH da solução foi ajustado para próximo de 7 com uma solução aquosa de amônia 1 mol.L^{-1} . Neste pH, formaram-se precipitados brancos, e então a mistura foi mantida em agitação durante 24 horas. No dia seguinte, a suspensão foi centrifugada e lavada várias vezes com água deionizada até não ser mais detectado traços de cloreto. Em seguida, o precipitado branco foi disperso em 130 mL de água deionizada e logo depois foi adicionado 13,5 mL de H_2O_2 gota a gota sob constante agitação magnética. Nesta etapa, formou-se uma solução amarela. Uma pequena quantidade desta solução (13 mL) foi retirada e colocada em outro balão. Nesse momento, foram adicionados ca. 0,005 g de SWNT oxidados em ácido nítrico 3 mol.L^{-1} . Essa suspensão foi aquecida à aproximadamente 100°C e mantida durante 24 horas em um banho de óleo equipado com condensador de refluxo e agitação magnética. Por fim, os precipitados foram filtrados, secos à 60°C por 24 horas e armazenados em frasco eppendorf até a sua análise.

3.4.3. Síntese dos compósitos de NTC (SWNT e MWNT) e polipirrol

Os compósitos de NTC (SWNT e MWNT) e polipirrol foram sintetizados de acordo com um método descrito na literatura por Pumera e colaboradores (Pumera

et al., 2007). Primeiramente o monômero pirrol foi purificado sob pressão reduzida a uma temperatura de aproximadamente 120°C. O destilado foi armazenado em um frasco de vidro escuro e sob refrigeração até o seu uso. A síntese do compósito consistiu na dispersão de 2 mg de NTC funcionalizados em 4 mL de água destilada seguida por 1 hora de sonicação. Em seguida, 100 µL de uma solução estoque 451 mmol.L⁻¹ de pirrol destilado em 2-propanol e 410 µL de uma solução estoque 10 mmol.L⁻¹ de PSA foram adicionados na suspensão de NTC. A mistura foi mantida em agitação por 24 horas à temperatura ambiente, e posteriormente foi filtrada, lavada com água destilada e seca a vácuo. Os compósitos assim obtidos foram guardados em frascos eppendorfs até a sua caracterização.

De acordo com Pumera e colaboradores (Pumera *et al.*, 2007), a concentração de pirrol na solução final influencia na espessura do filme de polipirrol formado nas paredes dos tubos. Dessa forma, uma síntese com uma menor quantidade de pirrol adicionado, 25 µL de uma solução estoque 451 mmol.L⁻¹ de pirrol destilado em 2-propanol, foi feita com o intuito de sintetizar um compósito com espessura de filme mais fino.

3.4.4. Síntese do polipirrol

O polipirrol foi sintetizado pelo mesmo procedimento descrito anteriormente (3.4.3.), porém na ausência de NTC.

3.5. FOTOREATOR

O sistema foto-reacional utilizado nos ensaios da fotodegradação do corante VJB foi desenvolvido por um ex-aluno de doutorado de nosso grupo de pesquisa de acordo com modelos apresentados na literatura (Bonancêa, 2010). É constituído por um compartimento fotocatalítico onde é adicionada a solução aquosa do composto a ser degradado e o fotocatalisador. O compartimento fotocatalítico é envolvido por uma camisa, por onde foi possível, através da circulação de água, controlar a temperatura do sistema reacional. Outra camisa de borosilicato foi fixada no interior do compartimento fotocatalítico, ou seja, dentro da solução a ser irradiada, e em seu interior foi colocada a lâmpada de vapor de mercúrio. O sistema montado foi colocado no interior de uma câmara fechada e acoplado ao banho termostático para o controle da temperatura próximo à temperatura ambiente (Figura 12).

Figura 12. Fotoreator utilizado na fotodegradação: (a) 1 – Banho Termostático e 2 – Câmara de degradação, (b) 1 – Lâmpada de vapor de mercúrio, 2 – Fotorreator, 3 – Compartimento fotocatalítico, 4 – Mangueira, 5 – Agitador magnético.

3.6. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO VJB EM SUSPENSÃO DE TiO_2 E MISTURA DE TiO_2 E MWNT EM DIFERENTES VALORES DE PH

Nos ensaios de degradação, primeiramente foram adicionados ao compartimento fotocatalítico 250 mL de solução aquosa do corante VJB $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e ajustado o pH usando NaOH 1 mol.L^{-1} e HNO_3 1 mol.L^{-1} . A seguir, uma determinada quantidade TiO_2 (250 mg) ou a mistura de TiO_2 e MWNT (250 mg de TiO_2 e 25 mg de MWNT) foi adicionada ao sistema. Antes de ligar a lâmpada, a suspensão aquosa foi agitada no escuro durante 30 minutos ou 120 minutos dependendo do catalisador utilizado. Durante o processo fotocatalítico, alíquotas de 3 mL em certos intervalos de tempo foram coletadas e imediatamente centrifugadas em 13400 rpm por 15 minutos. As amostras, solução e catalisador, foram armazenadas no escuro para posterior análise.

3.7. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

A suspensão coloidal de Ag foi preparada de acordo com um método descrito na literatura (Lee e Meisel, 1982). Primeiramente, 45 mg de AgNO_3 foi dissolvida em 250 mL de água destilada e levada à ebulição. Depois, 5 mL de uma solução de citrato de sódio 1% foi adicionada e a suspensão final foi então mantida em ebulição por aproximadamente 1 hora. As suspensões assim preparadas foram armazenadas no escuro e à baixa temperatura até o seu uso.

3.8. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.8.1. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos compósitos de NTC e TiO_2 e dos NTC e polipirrol, do polipirrol puro e das soluções aquosas de degradação foram obtidos em um microscópio Raman Renishaw System In Via Reflex, acoplado a um detector CCD (do inglês, *charge coupled device*) (Renishaw, 600x400 pixels). A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um microscópio metalúrgico Leica modelo DM2500M Ren. Este espectrômetro é equipado com lasers de hélio-neônio da Renishaw (radiação em 633 nm) e de diodo da Renishaw (radiação em 785 nm). No caso das amostras de polipirrol e seus compósitos, a potência do laser foi mantida em aproximadamente 8×10^{-3} e $7,5 \times 10^{-2}$ mW, respectivamente para as radiações 633 e 785 nm, para evitar a degradação da amostra. Foram utilizadas uma rede de difração de 1800 linhas por mm e lente de aumento de 50x.

Os mapeamentos Raman dos compósitos de NTC e TiO_2 foram obtidos utilizando-se uma rede de difração de 1800 linhas por mm, com resolução espectral de 4 cm^{-1} e lente de aumento de 50x com abertura numérica de 0,75 cujo diâmetro local do laser estimado é 2 μm .

Os espectros Raman dos compósitos de NTC e polipirrol, assim como os NTC pristina e tratados com ácido nítrico e o polipirrol puro, foram também obtidos na radiação laser em 514,5. Os espectros nesta radiação foram obtidos em um espectrômetro Raman Renishaw (system 3000) acoplado a um detector CCD. A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas

através de um microscópio metalúrgico Olympus modelo BH2-UMA. Foi utilizado um laser de íons Ar^+ (Melles Griot, modelo 35-LAP-431220). A potência de laser foi mantida em aproximadamente 8×10^{-2} mW para evitar a degradação da amostra.

Para a obtenção dos espectros SERS das soluções aquosas de degradação, uma pequena quantidade de colóide de prata, aproximadamente 250 μL , foi misturada com as amostras de degradação. A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um microscópio metalúrgico Olympus modelo BH2-UMA. Foi utilizada linha de excitação na região do visível em 633 nm com um laser de He-Ne (Renishaw).

Os espectros Raman dos catalisadores sólidos foram registrados em um espectrofotômetro FT-Raman Bruker FRS 100/S utilizando a linha em 1064 nm de um laser de Nd:YAG (Coherent COMPASS 1064-500N) com divisor de feixe de quartzo e detector de Ge refrigerado à nitrogênio líquido.

3.8.2. Difração de raio-X

Os padrões de difração de raio X (DRX) do MWNT e do compósito de MWNT e TiO_2 foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com uma fonte de radiação de Cu K_α (1,541 Å, 30 kV, 15 mA) e filtro de Ni, pertencente ao grupo da Profa. Dra. Vera R. L. Constantino. Os padrões de difração foram registrados de 10° a 80° em uma velocidade de varredura de 0.02°s^{-1} .

Os padrões de difração de raio X (DRX) do SWNT e do compósito de SWNT e TiO_2 foram obtidos na central analítica do Instituto de Química (IQ-USP) em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, pelo método de pó. Foi utilizado uma fonte de

radiação de Cu K $_{\alpha}$ (1,541 Å, 30 kV, 15 mA) e filtro de Ni. Os padrões de difração foram registrados de 10° a 80° em uma velocidade de varredura de 0.01°s⁻¹.

3.8.3. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-SEM, do inglês, *Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*), modelo Jeol JSM-7401F da Central Analítica – USP, conduzida em uma voltagem de 5 kV e usando detectores LEI (do inglês, *Lower secondary Electron Image*) ou SEI (do inglês, *Secondary Electron Image*), dependendo da amostra. Os materiais sólidos foram dispersos em água e posteriormente depositados em placas de silício aderidos em discos de cobre. As amostras foram secas à vácuo para a análise no microscópio.

3.8.4. Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens MET da amostra de MWNT oxidado em ácido nítrico concentrado e do compósito de MWNT e polipirrol foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão modelo TECNAI F20 X-Twin, operando a 200 kV. As medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela Profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi.

3.8.5. Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR

Os espectros eletrônicos de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS) das amostras de degradação foram registrados no espectrofotômetro Shimadzu UV3101PC, com lâmpada de halogênio (infravermelho próximo e visível) e deutério (ultravioleta), equipado com detectores do tipo fotomultiplicadora. Foi utilizada cela de quartzo (Hellma) de 0,5 cm de caminho ótico.

Os espectros eletrônicos de absorção no UV-VIS-NIR das amostras sólidas, a saber: polipirrol puro, SWNT e MWNT oxidados em ácido e dos compósitos de SWNT e MWNT com polipirrol, foram obtidos por reflectância difusa através de um dispositivo de esfera integradora UV-VIS-NIR (modelo ISR-3100 da Shimadzu). Para o registro dos espectros, uma pequena quantidade das amostras sólidas foi dispersas em Nujol. Para obter os espectros de absorção em função da absorbância, estes foram convertidos através da função de Kubelka-Munk através da equação:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} = \frac{Ac}{s}$$

em que R é a reflectância difusa, k e s, respectivamente, os coeficientes de absorção e espalhamento, A a absorbância e c a concentração (Péré *et al.*, 2001).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE O MWNT E TiO_2 NANOESTRUTURADO

4.1.1. Caracterização dos MWNT pristina e MWNT oxidados por ácido nítrico:

MEV e Espectroscopia Raman

Os NTC como preparados, comumente chamados de pristina, são essencialmente insolúveis em solventes orgânicos e em água, o que limita grandemente o seu uso (Tasis *et al.*, 2006). Um passo de fundamental importância antes de qualquer modificação química nos nanotubos é o tratamento ácido, que tem sido muito utilizado como uma rota para introdução de grupos funcionais nas paredes dos tubos, influenciando a sua solubilidade, reatividade, como também a remoção de impurezas que podem estar presentes na amostra após a síntese (materiais carbonáceos e partículas metálicas utilizadas como catalisador) (Costa *et al.*, 2009). Diferentes oxidantes podem ser empregados no tratamento dos nanotubos (Zhang *et al.*, 2003; Datsyuk *et al.*, 2008) os quais, sob refluxo e/ou ultrasonicação, resultam na formação de grupos funcionais oxigenados através de ligações covalentes, tais como os grupos carbonila ($>\text{C}=\text{O}$), carboxila ($-\text{COOH}$) e hidroxila ($-\text{OH}$) nas superfícies dos tubos, o que induz a uma modificação na sua polaridade, tornando a sua superfície parcialmente hidrofílica (Lin *et al.*, 2003). A oxidação ácida é considerada como uma primeira etapa para possíveis funcionalizações covalentes e não-covalentes adicionais. É importante ressaltar que os nanotubos funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas que são fundamentalmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados (Filho e Fagan,

2007). No presente estudo, será utilizado o termo "funcionalizado" para denominar os MWNT tratados com ácido nítrico concentrado.

A morfologia da amostra de MWNT tratado com ácido nítrico concentrado foi estudada através da microscopia eletrônica de varredura como mostrado na Figura 13. Pelas imagens MEV com aumento de 5000 vezes, foi observado que na amostra de MWNT após o tratamento com ácido nítrico concentrado (f-MWNT), os nanotubos passaram a apresentar uma estrutura mais defeituosa e comprimento dos tubos menores quando comparado ao MWNT pristina, ou seja, sem nenhum tratamento (p-MWNT). De fato, os defeitos causados pelo tratamento ácido podem ser visualizados nas imagens com aumento de 100000 vezes onde foi observada a presença de protuberâncias nas superfícies dos tubos em relação ao p-MWNT, que apresenta uma superfície mais lisa.

Figura 13. Imagens MEV das amostras de MWNT pristina (p-MWNT) e após tratamento com ácido nítrico concentrado (f-MWNT) com aumento de 5000 e 100000 vezes.

A Figura 14 mostra os espectros Raman do p-MWNT e do f-MWNT obtidos na radiação excitante em 632,8 nm. Apesar de a espectroscopia Raman ser considerada como uma importante técnica para estudar as propriedades dos NTC (Jorio *et al.*, 2004), é pouco capaz de identificar a identidade dos grupos funcionais presentes nas paredes dos tubos (Kim *et al.*, 2005). Contudo, vários trabalhos reportaram que o grau de funcionalização nos nanotubos pode ser avaliado a partir dos espectros Raman (Simmons *et al.*, 2006; Graupner, 2007; Bokobza e Zhang, 2012). O termo “grau de funcionalização” é utilizado para quantificar a desordem na monocamada de grafeno, neste caso, induzida pela introdução de grupos funcionais nas paredes dos NTC, a qual é feita analisando a razão das alturas (intensidades Raman) ou áreas entre a banda D (desordem induzida) e a banda G tangencial (estiramento C-C). A razão I_D/I_G (ou A_D/A_G) fornece informações sobre a estimativa de defeitos presentes no material, ou seja, quanto maior o valor da razão I_D/I_G mais defeitos a amostra apresenta.

Figura 14. Espectros Raman do MWNT pristina (p-MWNT) e do MWNT funcionalizado com ácido nítrico concentrado (f-MWNT). $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

A fim de estimar o grau de funcionalização dos MWNT, foi obtido um conjunto de dados contendo aproximadamente 100 espectros para cada amostra, a saber, p-MWNT e f-MWNT. Os espectros Raman mostraram que houve uma intensificação da banda D em relação à banda G no f-MWNT (Figura 14), isto é, houve um aumento no valor médio da razão I_D/I_G de $0,70 \pm 0,10$ para $1,16 \pm 0,13$ considerando os valores das intensidades Raman e de $0,92 \pm 0,13$ para $1,46 \pm 0,15$ considerando as áreas das bandas (Tabela 1). Estes valores indicam um alto grau de funcionalização na amostra f-MWNT após a oxidação do MWNT pristina em ácido nítrico concentrado. A intensificação da banda de desordem pode ser explicada pela quebra de simetria dos NTC causada pela introdução de grupos funcionais nas paredes dos tubos.

Com relação às frequências das bandas, não foram observadas variações significativas, pois os MWNT são compostos por tubos de diferentes diâmetros e o seu espectro Raman corresponde à média do sinal dos diferentes tubos.

Tabela 1 - Valores médios das razões entre as intensidades e áreas das bandas D e G (I_D/I_G e A_D/A_G) de p-MWNT e f-MWNT.

	Valores médios da razão D/G		Desvios Padrão	
	Intensidade	Área	Intensidade	Área
p-MWNT	0,70	0,92	0,10	0,13
f-MWNT	1,16	1,46	0,13	0,15

4.1.2. Caracterização do compósito f-MWNT/TiO₂

A Figura 15 mostra uma imagem MEV de uma região do compósito sintetizado, tendo f-MWNT como material de partida. Apesar de a imagem sugerir a presença de TiO₂ nanoestruturado (regiões brancas nas paredes do MWNT), não foi possível, por esta técnica, confirmar se de fato é o TiO₂ ligado ao MWNT devido ao seu baixo teor na amostra. Alguns estudos revelam que os compósitos contendo proporções maiores de TiO₂ em relação aos nanotubos, apresentam melhores performances fotocatalíticas (Yu *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2010) porém, a sua caracterização espectroscópica é dominada quase que exclusivamente pelas bandas características do TiO₂. Yu e colaboradores (Yu *et al.*, 2005) mostraram o espectro Raman do compósito MWNT/TiO₂, mas a quantidade de TiO₂ formada era muito alta para observar as bandas dos NTC. Zein e Boccaccini (Zein e Boccaccini, 2008) também utilizaram a espectroscopia Raman para caracterizar os MWNT revestidos com nanopartículas de TiO₂, mas não foi possível obter evidência espectroscópica da interação do TiO₂ com MWNT. Desta maneira, em nosso trabalho, compósitos contendo uma quantidade menor de TiO₂ foram sintetizados a fim de tornar possível o estudo da interação entre os dois componentes do compósito através da espectroscopia Raman.

Figura 15. Imagem MEV do compósito f-MWNT/TiO₂.

A presença de TiO₂ no compósito sintetizado foi confirmada através dos espectros Raman. Os espectros foram registrados mapeando uma região na amostra na qual se obteve um conjunto de 104 espectros (nomeado de f-MWNT/TiO₂). O espectro Raman do TiO₂ do compósito está apresentado na Figura 16, assim como o espectro Raman do TiO₂ *bulk*. Os seis modos ativos no espectro Raman do TiO₂ anatase *bulk*, $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$, são observados em 141 cm⁻¹ (E_g), 195 cm⁻¹ (E_g), 395 cm⁻¹ (B_{1g}), 514 cm⁻¹ (A_{1g} , B_{1g}) e 636 cm⁻¹ (E_g) (Balachandran e Eror, 1982). A presença das bandas em 154, 390, 513 e 633 cm⁻¹ no espectro do compósito mostra a formação do TiO₂ anatase. Porém, foi observado um alargamento e deslocamento da banda em 141 cm⁻¹ correspondente ao modo vibracional E_g do TiO₂ do *bulk* para ca. 154 cm⁻¹ o que sugere a presença de nanoestruturas de TiO₂ anatase na amostra. Swamy e colaboradores (Swamy *et al.*, 2005) estabeleceram uma correlação entre o tamanho do cristalito de TiO₂ com o

seu espectro Raman. Os autores mostraram que a posição do pico e a largura em meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) da banda em 141 cm^{-1} desloca-se e alarga-se com a diminuição do tamanho do cristalito, sendo tal efeito atribuído ao confinamento de fônons como uma consequência da diminuição do tamanho do cristal (Bersani *et al.*, 1998).

Figura 16. Espectros Raman do TiO_2 anatase *bulk* e do TiO_2 anatase nanocristalino. $\lambda_{\text{exc}} = 633\text{ nm}$.

A fim de obter a distribuição média do tamanho dos nanocristalitos de TiO_2 formados nas paredes dos MWNT, o mesmo conjunto de 104 espectros (f-MWNT/ TiO_2) foi utilizado. A Figura 17 mostra a distribuição da FWHM sendo n o número de espectros. De acordo com a correlação estabelecida por Swamy e colaboradores (Swamy *et al.*, 2005), Figura 18, o tamanho médio do TiO_2 nanoestruturado formado nas paredes dos MWNT foi estimado em aproximadamente 7 nm.

Figura 17. Distribuição de valores de FWHM do modo vibracional E_g do TiO_2 do nanocompósito.

Figura 18. Largura da banda (FWHM) do modo vibracional E_g do TiO_2 versus tamanho do cristalito (figura reproduzida de Swamy *et al.*, 2005).

Para confirmar a estrutura cristalina do TiO_2 no compósito sintetizado, foram obtidos padrões DRX do MWNT e do compósito f-MWNT/ TiO_2 como mostrado na Figura 19. A medida de difração no compósito indica que o TiO_2 formado tem a forma anatase como pode ser observado através dos picos mais intensos em $25,3^\circ$, $37,8^\circ$, $48,0^\circ$, $53,9^\circ$, $55,1^\circ$, $62,7^\circ$, $68,8^\circ$, $70,3^\circ$ e $75,0^\circ$ que são atribuídos às reflexões (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) e (215) respectivamente (JADE's Userfile). As fases rutilo e bruquita não foram detectadas. O pico intenso em aproximadamente $26,3^\circ$ corresponde à reflexão (002) do MWNT (Lee e Sigmund, 2003). Ao contrário do que mostram alguns trabalhos em que a reflexão (101) do TiO_2 sobrepõe à reflexão (002) do MWNT (Jitianu *et al.*, 2004; Jitianu *et al.*, 2004; Yu *et al.*, 2005; Xia *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2010) o mesmo não ocorreu neste nanocompósito devido à baixa quantidade de TiO_2 formado, como explicado anteriormente. O tamanho médio das partículas do TiO_2 também foi calculado baseado na fórmula de Scherrer através do alargamento do plano de reflexão (200) equivalente ao ângulo de Bragg igual a 24° ($2\theta = 48,0^\circ$) (Baiju, *et al.*, 2007):

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \frac{\theta}{2}}$$

em que L é o tamanho médio das partículas, K uma constante numérica na qual usualmente é considerado o valor de 0,9 para partículas esféricas, λ o comprimento de onda do raio-X ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), B a FWHM do feixe difratado no plano de reflexão (200) e θ o ângulo de Bragg. O valor de L foi estimado ser da ordem de 13 nm, cujo valor está coerente com o tamanho estimado por espectroscopia Raman (aproximadamente 7 nm).

Figura 19. Padrões DRX do (a) anatase (JADE's Userfile), (b) compósito f-MWNT/TiO₂ e (c) MWNT.

4.1.3. Estudo da interação entre o MWNT e o TiO₂ nanoestruturado

A evidência de interação entre o MWNT e o TiO₂ nanoestruturado foi obtida através da espectroscopia Raman. A fim de garantir a representatividade dos resultados, os espectros foram registrados em duas regiões mapeadas distintas na amostra, totalizando aproximadamente 100 espectros em cada região. Em uma das regiões mapeadas do compósito houve a formação de TiO₂ nas superfícies dos MWNT e os espectros foram nomeados de f-MWNT/TiO₂. Porém, na outra região não foi observada a presença de TiO₂ e os espectros foram designados de f-MWNT/-TiO₂. A não homogeneidade da amostra é devido à baixa quantidade do precursor adicionado para a formação de TiO₂. A Figura 20 mostra os espectros Raman de f-MWNT/TiO₂ e f-MWNT/-TiO₂ que representam um ponto em cada uma

das regiões mapeadas. A principal e mais interessante característica observada nos espectros Raman apresentados consiste na inversão das intensidades relativas das bandas D e G de f-MWNT/TiO₂ em relação às bandas D e G do material de partida antes da síntese (f-MWNT). Foi observado que dentro do conjunto de 104 espectros apenas variações não significativas ocorreram na razão D/G. Além disso, como era esperado, quando os espectros Raman da mesma amostra foram obtidos em uma região onde não há a presença de TiO₂ (f-MWNT/-TiO₂), a razão das intensidades D/G foi semelhante ao f-MWNT (Figura 14). Mais uma vez, um conjunto de dados de 108 espectros foi obtido e não foram observadas variações significativas.

Figura 20. Espectros Raman do nanocompósito MWNT/TiO₂ em uma região com (f-MWNT/TiO₂) e sem (f-MWNT/-TiO₂) TiO₂. $\lambda_{exc} = 633$ nm.

Recentemente, Pyrgiotakis e Sigmund (Pyrgiotakis e Sigmund, 2009) mostraram os espectros Raman dos NTC revestidos com TiO₂ anatase, onde brevemente discutiram as mudanças espectrais das bandas D e G. Os autores

afirmaram que o deslocamento da banda G para menor número de onda é atribuído ao caráter doador de elétron do TiO_2 sobre os nanotubos. Além disso, no caso dos NTC sintetizados pelo método CVD, os resultados também mostraram uma mudança na razão das intensidades das bandas D/G após o revestimento, mas os autores não discutiram essa observação. De fato, nossos resultados mostram a mesma tendência, ou seja, há um deslocamento da banda G para menor número de onda e uma mudança de sua intensidade em relação à banda D. Outro fato interessante, é o deslocamento da banda G para menor número de onda, que pode estar relacionado à interação com o TiO_2 .

Na Tabela 2 estão listados os valores médios das razões entre as bandas D/G considerando as intensidades Raman e as áreas das bandas de um conjunto de aproximadamente 100 espectros para p-MWNT, f-MWNT, f-MWNT/ TiO_2 e f-MWNT/- TiO_2 . Foi observado que as razões médias para p-MWNT e f-MWNT/ TiO_2 são similares. Como foi descrito anteriormente, quando p-MWNT são funcionalizados, as razões das intensidades relativas entre essas bandas aumenta devido à quebra de simetria do tubo, indicando a presença de defeitos na estrutura. Assim, é esperado que quando o f-MWNT interage com outros materiais, a razão das intensidades relativas D/G seja maior que no f-MWNT refletindo em um maior grau de desordem. Porém, no caso da interação do TiO_2 nanoestruturado e f-MWNT foi claramente observado uma diminuição da razão média D/G tornando similar ao p-MWNT (Tabela 2).

A princípio, pode-se pensar que as nanopartículas de TiO_2 estejam ligadas ao nanotubo pristina. Porém, sem a funcionalização adequada do MWNT é improvável que este fato ocorra. Para comprovar este pressuposto foi sintetizado um compósito partindo do material pristina, denominado de p-MWNT/- TiO_2 . Como esperado, não

foi observada a formação de TiO_2 nas superfícies dos nanotubos. A Figura 21 mostra o padrão DRX da amostra p-MWNT/ TiO_2 , na qual foram observados somente os picos referentes ao MWNT.

Figura 21. Padrão DRX da amostra p-MWNT/ TiO_2 .

Assim, uma explicação plausível para a inversão das intensidades Raman das bandas D e G na presença de TiO_2 em relação às bandas D e G da amostra de partida está no fato de que a presença de TiO_2 nanoestruturado de tamanho adequado nas paredes mais externas dos MWNT alteram as características dos nanotubos externos de maneira bastante significativa. Em outras palavras, as características das bandas Raman D e G observadas são originadas dos tubos mais internos, e são, dessa forma, semelhantes ao espectro Raman do MWNT pristina.

A fim de reforçar esta hipótese, um conjunto de espectros Raman do nanocompósito em uma região sem a presença de TiO_2 (f-MWNT/ TiO_2) foi obtido e

a razão das intensidades D/G é de fato similar ao f-MWNT, o que sugere que a inversão das bandas no f-MWNT/TiO₂ ocorre devido à presença do TiO₂. Em contrapartida, Juang e colaboradores (Juang *et al.*, 2013) observaram o aumento nas razões I_D/I_G nos compósitos de NTC/TiO₂, porém, os autores observaram baixas atividades catalíticas desses compósitos em comparação com as nanopartículas de TiO₂.

Torna-se possível, portanto, através do estudo dos espectros Raman obter uma evidência de interação entre os dois constituintes do compósito.

Tabela 2 - Valores médios das razões D/G do p-MWNT, f-MWNT, f-MWNT/TiO₂ e f-MWNT/-TiO₂.

	Valores médios da razão D/G		Desvios padrão	
	Intensidade	Área	Intensidade	Área
p-MWNT	0,70	0,92	0,10	0,13
f-MWNT	1,16	1,46	0,13	0,15
f-MWNT/TiO₂	0,78	0,92	0,02	0,03
f-MWNT/-TiO₂	1,27	1,44	0,04	0,05

4.1.4. Conclusões Parciais

Na primeira parte deste capítulo foi apresentado o estudo da interação do compósito baseado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas com o semicondutor nanoestruturado TiO₂. Esse estudo mostrou-se bastante interessante pois foi possível investigar evidência de interação entre os dois materiais através da técnica de espectroscopia Raman.

Após um tratamento dos MWNT pristina com ácido nítrico concentrado foi observado um aumento médio no valor da razão das intensidades relativas das bandas D e G (I_D/I_G) no espectro Raman do p-MWNT de $0,70 \pm 0,10$ para $1,16 \pm 0,13$. Essa intensificação relativa da banda D é atribuída à desordem da rede cristalina dos nanotubos que pode ser originada principalmente pela introdução de grupos funcionais nas paredes externas dos tubos.

Além disso, através das imagens MEV foi possível verificar que a morfologia dos MWNT foi alterada após a oxidação em meio ácido. Pelas imagens foi observada a presença de relevos irregulares nas superfícies dos tubos em relação ao p-MWNT, que apresenta uma superfície mais lisa.

O espectro Raman do compósito mostra bandas características do TiO₂ anatase. A banda em 141 cm^{-1} - correspondente ao modo vibracional E_g do TiO₂ *bulk* - sofreu um alargamento e deslocamento para ca. 154 cm^{-1} , o que sugere a presença de nanoestruturas de TiO₂ anatase na amostra. O tamanho médio das partículas de TiO₂ foi estimado por espectroscopia Raman e DRX, sendo que em ambos casos os resultados foram semelhantes. Considerando-se o espectro Raman, o valor encontrado foi de ca. 7 nm e foi calculado através da correlação entre o tamanho do cristalito de TiO₂ com a banda em ca. 154 cm^{-1} estabelecida por Swamy

e colaboradores (Swamy *et al.*, 2005). Considerando-se o DRX, o tamanho médio calculado do TiO₂ foi estimado em ca. 13 nm.

Foi observado também que as intensidades relativas das bandas D e G no espectro Raman do f-MWNT/TiO₂ assemelharam-se ao do material pristina. O valor da razão das intensidades Raman das bandas D e G passaram de $1,16 \pm 0,13$ para $0,78 \pm 0,02$. Esses resultados sugerem que a inversão das bandas ocorreu devido à presença do TiO₂ nanoestruturado na superfície dos MWNT. Uma possível explicação está no fato de que a presença do semicondutor de tamanho nanométrico faz com que as paredes mais externas dos MWNT percam sua identidade como nanotubo de carbono. Assim, as características das bandas Raman D e G observadas no espectro são originadas dos tubos mais internos que são semelhantes ao MWNT pristina.

Resumindo, podemos concluir nessa primeira parte dos resultados que, embora os espectros Raman não mostrem mudanças significativas em relação ao perfil das bandas e deslocamento de frequências, é possível, no entanto, obter uma evidência de interação entre os dois constituintes do compósito através inversão da razão das intensidades relativas das bandas D e G e o TiO₂ ligados aos tubos externos do MWNT são os responsáveis pela diminuição da contribuição destes tubos para os espectros Raman observados.

4.2. ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE O SWNT E TiO_2 NANOESTRUTURADO

Atualmente, muitos dos procedimentos de síntese de compósitos entre NTC e dióxido de titânio encontrados na literatura ou requerem ferramentas especiais (Xia *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2007; Yen *et al.*, 2008) ou envolvem metodologias que exigem altas temperaturas (Wang *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2008; Gao *et al.*, 2008; Gao *et al.*, 2009), como no caso do método *sol-gel* utilizado na síntese do compósito MWNT/ TiO_2 mostrado no estudo anterior. Normalmente, a amostra final é mantida durante alguns minutos em um forno à alta temperatura. Esta etapa é de fundamental importância nos processos *sol-gel* pois transforma o TiO_2 amorfo em TiO_2 cristalino, sendo que a temperatura determina a fase cristalina do TiO_2 que se deseja obter.

Além disso, o método *sol-gel* envolvido por surfactante mostrou-se bastante interessante, pois permitiu obter um material onde os MWNT estão uniformemente revestidos com nanopartículas de TiO_2 . Assim, nos nossos primeiros estudos, o compósito de SWNT e TiO_2 foi sintetizado através do mesmo método empregado na síntese do compósito de MWNT e TiO_2 a partir de nanotubos oxidados em ácido nítrico 3 molL^{-1} .

Na Figura 22 estão apresentados os espectros Raman do SWNT pristina (p-SWNT), do SWNT oxidado em ácido nítrico 3 molL^{-1} (f-SWNT) e do material obtido após a síntese do compósito entre SWNT e TiO_2 , obtido pelo método *sol-gel*, denominado aqui de f-SWNT/ TiO_2 . Todos os espectros Raman foram obtidos na radiação excitante em 633 nm e em diferentes pontos na amostra.

Figura 22. Espectros Raman do SWNT pristina (p-SWNT), SWNT funcionalizado com ácido nítrico 3 mol.L⁻¹ (f-SWNT) e do material obtido após a síntese sol-gel (f-SWNT/-TiO₂). $\lambda_{exc} = 633$ nm.

Em nenhum dos espectros obtidos da amostra f-SWNT/-TiO₂ foi observada a presença das bandas características do TiO₂ situadas na região compreendida entre 100 a 800 cm⁻¹. Tal comportamento ocorre em todos os pontos da amostra analisados. Além do mais, foi observado que o espectro Raman do material sintetizado foi semelhante ao do p-SWNT, tanto em relação às intensidades relativas das bandas quanto na forma da banda G. A semelhança entre os dois espectros sugere que após o aquecimento em elevada temperatura, a amostra seja desfuncionalizada. A desfuncionalização térmica restaura as intensidades Raman das bandas características dos NTC (Graupner, 2007) como foi observado nas bandas D e G' da amostra f-SWNT/-TiO₂. Este fato está de acordo com a literatura na qual foi encontrado que os grupos funcionais presentes nos SWNT após a oxidação ácida são removidos por recozimento (*annealing*) (Graupner, 2007; Costa *et al.*, 2009). Quanto às posições das bandas, foi observado que as mesmas não

retornaram às suas posições originais, embora tenham-se deslocado no sentido de menores valores de frequências. Isso pode estar relacionado ao tempo de calcinação, isto é, quanto maior o tempo de exposição do material à elevada temperatura, mais as características dos nanotubos se assemelham com o SWNT pristina.

Para verificar esta hipótese, foi obtido o espectro Raman do f-SWNT após o aquecimento à 500°C durante 30 minutos, denominado de f-SWNT/500°C (Figura 23). De fato, todas as bandas Raman assemelham-se ao material pristina, p-SWNT (Figura 22). Isto sugere que após a calcinação do produto em 500°C houve a remoção dos grupos funcionais oxigenados formados após o tratamento com ácido. Dessa maneira, verifica-se que através desta metodologia não é possível sintetizar nanocompósitos de TiO₂ e nanotubos do tipo SWNT.

Figura 23. Espectros Raman do material obtido após a síntese (f-SWNT/TiO₂) e do SWNT funcionalizado com ácido nítrico 3 mol.L⁻¹ aquecido à 500°C (f-SWNT/500°C). $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

Uma estratégia para a continuação deste estudo foi a utilização de um método de síntese na qual não era necessário o aquecimento a altas temperaturas para cristalizar o TiO_2 . O procedimento desta síntese está descrito em 3.4.2.

4.2.1. Caracterização dos SWNT pristina e SWNT oxidados por ácido nítrico

Antes de apresentar os resultados referentes ao compósito obtido por essa segunda metodologia, serão discutidos os resultados obtidos após o processo de oxidação ácida dos SWNT. Para a caracterização da amostra oxidada, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e MEV para verificar, respectivamente, as modificações estruturais e eletrônicas e a integridade dos SWNT com o tratamento químico.

A Figura 24 mostra as imagens MEV das amostras de SWNT pristina (p-SWNT) e do SWNT oxidado (f-SWNT). De acordo com as imagens, os SWNT sem nenhum tratamento prévio (Figuras 24a e 24b) apresentam uma elevada quantidade de impurezas. O material pristina apresenta, além dos resíduos de catalisador, outros materiais gráfiticos e carbono amorfo. Após a oxidação em meio ácido, foi observado que a morfologia dos nanotubos foi pouco alterada, indicando um processo não destrutivo. Além disso, observou-se a diminuição da quantidade de impurezas, embora estas ainda estejam presentes (Figuras 24c e 24d).

Figura 24. Imagens MEV das amostras de (a) e (b) SWNT pristina com aumento de, respectivamente, 30000 e 150000 vezes e (c) e (d) após tratamento com ácido nítrico 3 molL^{-1} com aumento de, respectivamente, 30000 e 150000 vezes.

A presença das funcionalidades químicas modifica as propriedades estruturais e eletrônicas dos SWNT, sendo que tais modificações se refletem nos espectros Raman. A Figura 25 mostra o espectro Raman do p-SWNT e do f-SWNT obtidos na radiação laser em 633 nm. As principais bandas características de um SWNT pristina observadas no espectro da Figura 25 são: a banda induzida por defeitos, banda D, situada em $\text{ca. } 1312 \text{ cm}^{-1}$, a banda G em $\text{ca. } 1584 \text{ cm}^{-1}$ e a banda G' em $\text{ca. } 2616 \text{ cm}^{-1}$. Como os espectros foram obtidos através de um

mapeamento Raman, os valores médios das frequências e seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 3.

Figura 25. Espectros Raman do SWNT pristina (p-SWNT) e do SWNT funcionalizado com ácido nítrico 3 molL⁻¹ (f-SWNT). $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

Tabela 3 - Valores das frequências observadas das bandas características do SWNT nos espectros Raman do p-SWNT e f-SWNT e os seus respectivos desvios padrão.

	p-SWNT		f-SWNT	
	Número de onda / cm ⁻¹	Desvio padrão	Número de onda / cm ⁻¹	Desvio padrão
Banda D	1312	0,7	1326	1,0
Banda G	1584	1,9	1593	1,7
Banda G'	2616	1,6	2634	1,9

Após o tratamento com ácido nítrico 3 molL⁻¹ nos SWNT pristina, foi observado, além dos deslocamentos no sentido de maior frequência de todas as

bandas características do p-SWNT, um aumento da intensidade Raman da banda D em relação à banda G. A intensificação dessa banda está relacionada com o aumento da desordem estrutural dos feixes de SWNT, devido ao aumento dos defeitos causados pela introdução de grupos funcionais oxigenados nas paredes dos tubos com o tratamento químico ou até mesmo pela perda de átomos de carbono na estrutura do anel (formação de pentágonos de carbono) e intercalação de ânions nitrato (NO_3^-) nas superfícies dos tubos (Kim *et al.*, 2005). Neste caso, estamos interessados em obter informações a respeito da presença dos grupos químicos formados nas superfícies dos tubos. Como exposto anteriormente, a espectroscopia Raman é pouco capaz de identificar a identidade dos grupos funcionais presentes nas paredes dos tubos (Kim *et al.*, 2005). No entanto, podemos obter o grau de funcionalização e a eficiência do processo de oxidação da amostra através da análise da razão entre as intensidades relativas das bandas D e G, I_D/I_G , a qual indiretamente fornece informações acerca das modificações causadas pelo tratamento ácido nos SWNT.

Assim, para estimar o grau de funcionalização dos SWNT, foram obtidos dois conjuntos de dados, um para p-SWNT e outro para f-SWNT, mapeando uma região de ca. $2600 \mu\text{m}^2$ de cada amostra, totalizando aproximadamente 100 espectros registrados. Os espectros Raman mostraram que houve um aumento no valor médio na razão I_D/I_G de $0,15 \pm 0,04$ para $0,49 \pm 0,09$. Estes valores indicam um alto grau de funcionalização na amostra f-SWNT após a oxidação do SWNT pristina em ácido nítrico 3 molL^{-1} sugerindo, então, a formação de grupamentos químicos oxigenados nos tubos.

Em relação à banda G no espectro de p-SWNT, foi observada uma forma assimétrica e larga característica de nanotubos de caráter metálico, na qual, a

componente de menor frequência, G^- , é ajustada por uma função BWF. O alargamento desta banda está relacionado à presença de elétrons livres. Com a oxidação ácida, a componente G^- teve sua intensidade diminuída sugerindo o ataque preferencial aos nanotubos metálicos durante a oxidação. A diminuição da contribuição da assimetria do perfil BWF sugere a diminuição da densidade de carga do nanotubo causada pelo processo de transferência de carga (Costa *et al.*, 2009).

Também foram observados deslocamentos no sentido de maiores frequências para as bandas D e G' no espectro de f-SWNT. Os deslocamentos dessas bandas também indicam um processo de transferência de carga com a oxidação dos SWNT em ácido nítrico (Kim *et al.*, 2005).

Através dos espectros Raman foi possível verificar a modificação das superfícies dos SWNT com a oxidação ácida, através da alteração da sua estrutura eletrônica e da introdução de grupos funcionais oxigenados ligados em sua superfície. Esta etapa é considerada fundamental antes de qualquer modificação química, pois influencia a solubilidade e reatividade dos nanotubos, gerando grupos reativos capazes de formar ligações com outros materiais.

4.2.2. Caracterização do compósito de SWNT e TiO_2 e estudo da interação entre o SWNT e o TiO_2 nanoestruturado

A Figura 26a mostra uma imagem MEV de uma região da amostra de SWNT oxidado em ácido nítrico 3 mol.L⁻¹ e a Figura 26b corresponde à uma região da amostra do compósito sintetizado. Apesar da imagem do compósito sugerir a presença de TiO_2 nanoestruturado com dimensões da ordem de ca. 10 a 20 nm

(regiões assinaladas na Figura 26b), não foi possível, por esta técnica, confirmar se de fato é o TiO_2 ligado ao SWNT.

Figura 26. Imagens MEV das amostras: (a) SWNT oxidado em ácido nítrico 3 molL^{-1} e (b) compósito de SWNT e TiO_2 .

Para confirmar a presença de TiO_2 no compósito sintetizado e a sua estrutura cristalina, foram obtidos padrões DRX do compósito como mostrado na Figura 27. A

medida de difração indica que o TiO_2 formado tem a forma anatase como pode ser observado através dos picos mais intensos em $25,4^\circ$, 38° , $47,9^\circ$, 54° , $54,9^\circ$, $62,7^\circ$, $68,9^\circ$ e $70,1^\circ$ que são atribuídos às reflexões (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) e (220) respectivamente (JADE's Userfile). As fases rutilo e bruquita não foram detectadas. O diâmetro médio das partículas do TiO_2 foi calculado baseado na fórmula de Scherrer através do alargamento do plano de reflexão (200) equivalente ao ângulo de Bragg igual a 24° ($2\theta = 48,0^\circ$). O valor do diâmetro médio encontrado das nanoestruturas de TiO_2 foi de ca. 17 nm.

Figura 27. Padrões DRX do (a) anatase (JADE's Userfile), (b) compósito f-SWNT/ TiO_2 e (c) SWNT.

Confirmada a presença de TiO_2 no compósito, foi realizado o estudo espectroscópico para obter evidência de interação entre o SWNT e o TiO_2 . Os espectros Raman do compósito foram obtidos mapeando uma região da amostra de ca. $2400 \mu\text{m}^2$ totalizando aproximadamente 60 espectros registrados. Os espectros foram obtidos utilizando a radiação laser em 633 nm e estão apresentados na Figura

28. Foi observado que a amostra apresenta uma grande heterogeneidade, conforme será descrito a seguir.

Figura 28. Espectros Raman do compósito de SWNT e TiO_2 . $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

As principais diferenças encontradas nos espectros Raman do compósito estão relacionadas às frequências das bandas características dos SWNT e às relações de intensidades entre as bandas D e G. Todos os espectros registrados apresentaram bandas atribuídas ao TiO_2 , em ca. 395, 510 e 633 cm^{-1} , que correspondem, respectivamente, aos modos B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$ e E_g do TiO_2 anatase (Balachandran e Eror, 1982). Porém, não foi observada a presença da banda intensa em ca. 141 cm^{-1} referente ao modo E_g do TiO_2 anatase. O não aparecimento dessa banda está relacionada ao aumento do intervalo de frequências rejeitadas pelo filtro de Notch. Assim sendo, não foi possível o cálculo do valor do diâmetro médio das partículas de TiO_2 através da correlação feita por Swamy e colaboradores (Swamy *et al.*, 2005).

Por meio da análise das frequências das bandas D, G e G' dos nanotubos e das razões entre as intensidades relativas das bandas D e G (I_D/I_G), foi possível

agrupar os espectros em dois conjuntos. Um dos conjuntos, cujo espectro está representado pela Figura 29, é formado por 35 espectros nos quais são observados deslocamentos no sentido de menores valores frequências de todas as bandas características dos nanotubos em relação às bandas do SWNT oxidado em ácido nítrico 3 molL⁻¹. O fato de ocorrerem esses deslocamentos sugere mudanças na estrutura eletrônica dos nanotubos. Como exposto anteriormente, o deslocamento da banda G depende da adição do dopante, ou seja, do seu caráter doador ou receptor de elétrons (Dresselhaus *et al.*, 2005). No nosso estudo, o deslocamento de ca. 1593 cm⁻¹ para ca. 1581 cm⁻¹ com a formação de TiO₂ na superfície dos nanotubos sugere a ocorrência de interação com transferência de elétrons do material semiconductor para os nanotubos. Além disso, a razão média das intensidades relativas entre as bandas D e G foi alterada de 0,49 ± 0,09 para 0,24 ± 0,06 na presença de TiO₂. Tal comportamento de inversão no valor da razão I_D/I_G sugere, mais uma vez, uma evidência de interação entre os SWNT e TiO₂.

Figura 29. Espectro Raman do compósito de SWNT e TiO₂ em que há interação entre os SWNT e o TiO₂. $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm.

O segundo conjunto de espectros é formado por aqueles nos quais não foram observados deslocamentos significativos da banda G em relação à mesma banda da amostra de SWNT oxidado. Neste grupo, o valor médio da razão I_D/I_G calculado considerando-se 28 espectros foi $0,48 \pm 0,07$, valor similar ao valor médio encontrado para a amostra de SWNT oxidado ($I_D/I_G = 0,49 \pm 0,09$). Embora nos espectros Raman sejam observadas as bandas associadas aos modos de vibração do TiO_2 , em ca. 395, 512 e 633 cm^{-1} (Figura 30), os resultados sugerem que em determinadas regiões do compósito, que correspondem a esses espectros observados, não há interação do TiO_2 com os nanotubos. Neste caso, os nanotubos observados no espectro correspondem aos SWNT oxidados em ressonância com a energia do laser.

As posições das frequências das bandas associadas ao SWNT e seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 4. A heterogeneidade da amostra contribuiu para os altos valores de desvios padrão encontrados.

Figura 30. Espectro Raman do compósito de SWNT e TiO_2 em que não há interação entre os SWNT e o TiO_2 . $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

Tabela 4 - Valores das frequências observadas das bandas características do SWNT nos espectros Raman do compósito de SWNT e TiO₂ e os respectivos desvios padrão.

	Com interação (35 espectros)		Sem interação (28 espectros)	
	Número de onda / cm ⁻¹	Desvio padrão	Número de onda / cm ⁻¹	Desvio padrão
Banda D	1322	1,9	1326	1,9
Banda G	1581	1,5	1591	1,3
Banda G'	2626	1,6	2626	1,9

Esses argumentos podem ser verificados através da investigação da forma das bandas G dos dois conjuntos de espectros em comparação com a banda G do SWNT oxidado. No espectro do compósito no qual sugerimos interação com o TiO₂ (Figura 31b), observamos, além do deslocamento da banda discutida anteriormente, o aumento de intensidade da componente G⁻ em que a banda passa a apresentar uma forma ajustada por uma função do tipo BWF. Esta intensificação da componente de menor frequência da banda G é atribuída à presença de elétrons livres, características de nanotubos metálicos (Brown *et al.*, 2001). Isso nos leva a sugerir que a interação ocorra preferencialmente entre o TiO₂ e os nanotubos semicondutores com transferência eletrônica do TiO₂ para os nanotubos.

No conjunto de espectros em que não há interação (Figura 32b), não foi observado esse aumento de intensidade da componente G⁻, sugerindo a ausência de interação entre os dois componentes do material compósito.

Figura 31. Espectros Raman na região da banda G das amostras: (a) f-SWNT e (b) compósito SWNT e TiO₂ (mostrada na Figura 29). $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

Figura 32. Espectros Raman na região da banda G das amostras: (a) f-SWNT e (b) compósito SWNT e TiO₂ (mostrada na Figura 30). $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

4.2.3. Conclusões Parciais

O estudo da interação entre o SWNT e TiO_2 através do compósito sintetizado pelo método sol-gel não foi possível pois o aquecimento em elevada temperatura para a cristalização do TiO_2 leva à desfuncionalização dos nanotubos. Este processo remove os grupos funcionais oxigenados formados após o tratamento com ácido e as intensidades Raman e frequências das bandas características dos SWNT são recompostas, tornando inviável o seu estudo. Para tal, foi utilizado um método de síntese na qual não é necessário o uso de altas temperaturas para a calcinação.

Através dos espectros Raman foi possível estimar o grau de funcionalização dos SWNT através da razão média entre as intensidades relativas das bandas D e G, I_D/I_G . O valor médio obtido dessa razão para a amostra de f-SWNT ($I_D/I_G = 0,49 \pm 0,09$) sugere a introdução de grupos funcionais oxigenados ligados em sua superfície. Além disso, os deslocamentos das frequências das bandas D, G e G' indicaram alteração da estrutura eletrônica dos nanotubos.

A estrutura e o diâmetro médio do cristalito de TiO_2 formado no compósito foram obtidos por DRX. A medida de difração indicou que o TiO_2 formado tem a forma anatase com tamanho médio do cristalito da ordem de ca. 17 nm. Os espectros Raman mostraram a formação de um compósito heterogêneo na qual foi possível agrupar os espectros em dois conjuntos, baseado nas frequências das bandas D, G e G' dos nanotubos e nas razões I_D/I_G .

Um dos conjuntos sugere a formação de TiO_2 ligado nas superfícies dos SWNT através dos deslocamentos observados e inversão no valor da razão I_D/I_G relação ao espectro do SWNT oxidado em ácido nítrico 3 mol L^{-1} . O deslocamento de

ca. 10 cm^{-1} da banda G do compósito, sugere uma interação com transferência de elétrons do TiO_2 para os nanotubos.

No outro conjunto de espectros, não foram observados deslocamentos significativos da banda G do compósito e o valor médio da razão I_D/I_G foi similar ao encontrado para a amostra de f-SWNT. Embora nos dois conjuntos foram observadas as bandas associadas aos modos de vibração do TiO_2 , os resultados sugerem que em determinadas regiões do compósito, não há interação do TiO_2 com os nanotubos, ou seja, ocorre uma mistura física.

4.3. ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE NTC (SWNT E MWNT) E POLIPIRROL

Nos estudos anteriores, foram apresentados os resultados referentes à investigação da interação entre NTC (MWNT e SWNT) e o TiO_2 nanoestruturado através da espectroscopia Raman. Os resultados mostraram uma modificação nos espectros Raman quando os nanotubos funcionalizados interagem com o TiO_2 nanoestruturado, ou seja, as intensidades Raman das bandas D e G dos nanotubos ligados ao TiO_2 sofreram uma inversão, tornando similar ao material pristina sugerindo uma evidência de interação.

A fim reforçar esta hipótese, um estudo envolvendo a interação de NTC com outro material foi proposto com o intuito de verificar se o mesmo comportamento de inversão no valor da razão das intensidades das bandas Raman D e G no espectro do nanotubo na presença de TiO_2 nanocristalino ocorre quando os NTC interagem com outras nanoestruturas. Em geral, os polímeros são materiais bastante escolhidos para formar compósito com os nanotubos devido à possibilidade de seu uso em diversas aplicações tecnológicas. O polímero utilizado para formar um compósito com o nanotubo foi o polipirrol. Como exposto anteriormente, esse polímero apresenta diversas propriedades que o tornam apropriado em diversas aplicações, tais como a excelente condutividade elétrica e a estabilidade química em diversos ambientes (Maddison e Unsworth, 1989).

O polipirrol é um polímero condutor que pode ser formado quimicamente ou eletroquimicamente através da polimerização oxidativa do monômero pirrol (Saville, 2005). A cadeia final do polímero tem uma estrutura de ressonância como mostrada na Figura 33. O PPy no estado neutro não é transportador de carga. Este apenas torna-se condutor quando se encontra no seu estado oxidado nas formas de radical

cátion (pólaron) ou dicátion (bipólaron) (Saville, 2005). A síntese dos compósitos está descrita em 3.4.3. Todos os compósitos foram preparados a partir dos NTC tratados com ácido nítrico conforme descrito em 3.3.

Figura 33. Representações do segmento estrutural do polipirrol nas formas neutra (isolante) e condutoras (pólaron e bipólaron) (Medeiros *et al.*, 2012).

A Figura 34 mostra uma imagem MEV do PPy, sintetizado sem a presença dos nanotubos. A imagem revela a formação de estruturas com morfologias granulares, o que está de acordo com Fan e colaboradores (Fan *et al.*, 1999).

Figura 34. Imagem MEV do polipirrol.

A Figura 35 apresenta os espectros de absorção UV-VIS-NIR do SWNT e MWNT funcionalizados com ácido nítrico (f-SWNT e f-MWNT, respectivamente), dos compósitos de SWNT e MWNT com polipirrol (SWNT/PPy e MWNT/PPy, respectivamente) e do polipirrol (PPy). Como pode ser observado, o espectro eletrônico do polímero mostra a presença de duas bandas largas de absorção na região do visível e infravermelho próximo (NIR, do inglês *near-infrared*), centradas em ca. 450 e 1200 nm, e uma pequena banda em ca. 350 nm. Furukawa e colaboradores (Furukuwa *et al.*, 1998) estudaram o polipirrol polimerizado eletroquimicamente através dos espectros UV-Vis e Raman. Os autores relacionaram as bandas na região do visível e NIR aos possíveis estados de oxidação do polímero. Brédas e colaboradores (Brédas *et al.*, 1984) atribuíram as bandas em ca. 345, 460 e 1240 nm à presença de bipólarons na amostra de polipirrol. No nosso estudo, as três bandas de absorção observadas sugerem a

presença da estrutura bipólaron no PPy, o que está de acordo com Mikat e colaboradores (Mikat *et al.*, 2001).

Nos espectros de NTC tratados com ácido nítrico e dos compósitos NTC/PPy não foram observadas bandas de absorção bem definidas. O não aparecimento de bandas de absorção no compósito pode estar relacionado à baixa quantidade de polipirrol formada na superfície dos tubos. De acordo com Pumera e colaboradores (Pumera *et al.*, 2007), a espessura do filme formado nas paredes externas dos nanotubos nas condições investigadas é de aproximadamente 7 nm.

O espectro eletrônico é de fundamental importância no estudo Raman ressonante do polímero e seus compósitos, como será mostrado adiante.

Figura 35. Espectros de absorção do f-SWNT, f-MWNT, SWNT/PPy, MWNT/PPy e PPy, obtidos por reflectância difusa. Em destaque, apresentamos os comprimentos de onda das radiações laser utilizadas na obtenção dos espectros Raman.

Sabe-se que a espectroscopia Raman é uma técnica bastante utilizada para identificar a estrutura do PPy em seus possíveis estados de oxidação (Liu e

Hwang, 2000). O espectro Raman do PPy varia de acordo com o comprimento de onda da radiação excitante, devido ao efeito Raman ressonante. Assim, se o polímero é irradiado por uma radiação laser cuja energia corresponde à energia de uma transição eletrônica do composto, ocorrerá a intensificação dos modos vibracionais associados ao cromóforo e, portanto envolvidos na transição eletrônica, fenômeno conhecido como efeito Raman ressonante (Sala, 2008).

Na Figura 36 estão apresentados os espectros Raman do PPy obtidos em três radiações excitantes: 514,5, 633 e 785 nm. As atribuições das principais bandas serão mostradas posteriormente. Primeiramente será discutida a escolha da radiação laser utilizada no estudo da evidência da interação entre os nanotubos e o PPy.

O PPy apresenta uma banda intensa na região de 1590 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento C=C. Esta banda está situada na mesma região da banda G tangencial dos NTC (entre 1550 a 1650 cm^{-1}), o que poderia interferir nos cálculos das razões das intensidades Raman entre as bandas D e G. Entretanto, como pode ser observado no espectro eletrônico do PPy (Figura 35), a linha do laser em 514,5 nm está fora da região da transição eletrônica mais intensa, ou seja, está fora de ressonância com o polímero. Já as radiações em 633 e 785 nm podem ser consideradas em condições de pré-ressonância e de ressonância, respectivamente, com o polímero. O termo pré-ressonância é usado quando a energia da radiação excitante está próxima à energia do estado eletrônico excitado da amostra (Ferraro e Nakamoto, 1994). Nestas condições, há a intensificação de alguns modos vibracionais, principalmente aqueles relacionados à transição eletrônica. Assim, levando em consideração o espectro eletrônico do PPy, a radiação laser escolhida no presente estudo é o 514,5 nm.

Figura 36. Espectros Raman do polipirrol obtidos em três radiações excitantes: 514,5, 633, 785 nm.

As Figuras 37a e 37b mostram, respectivamente, os espectros Raman das amostras de SWNT e MWNT pristina (p-SWNT e p-MWNT), f-SWNT e f-MWNT e dos compósitos SWNT/PPy e MWNT/PPy obtidos na radiação laser em 514,5 nm. É interessante notar que, nesta radiação, observam-se apenas as bandas Raman dos nanotubos de carbono. Não foram observadas as bandas características do PPy devido ao fato de a energia da radiação laser excitante estar fora da região de ressonância com a transição eletrônica mais intensa do polímero. Esta condição é, portanto, apropriada para a investigação do comportamento das bandas D e G dos nanotubos de carbono no compósito formado com o material polimérico.

Os valores médios das razões das intensidades Raman das bandas D e G (I_D/I_G) das amostras p-SWNT e p-MWNT, f-SWNT e f-MWNT e SWNT/PPy e MWNT/PPy estão mostrados nas Tabelas 5 e 6. Todos os valores de I_D/I_G foram calculados através da média de 10 espectros obtidos em pontos distintos e

aleatórios de cada amostra. Foi observado que as razões entre as intensidades das bandas D e G de f-SWNT e f-MWNT sofreram um aumento no valor médio quando comparado aos seus respectivos materiais pristina, respectivamente, de $0,058 \pm 0,03$ para $0,43 \pm 0,06$ e de $0,42 \pm 0,04$ para $0,50 \pm 0,06$. Ao contrário, nos espectros dos compósitos SWNT/PPy e MWNT/PPy, foram observadas diminuições nos valores das razões I_D/I_G , respectivamente de $0,43 \pm 0,06$ para $0,25 \pm 0,03$ e de $0,50 \pm 0,06$ para $0,34 \pm 0,03$. Como já descrito anteriormente, é esperado que quando os NTC oxidados interagem com outros materiais ou quando se adicionam funcionalidades químicas nas suas superfícies, a razão das intensidades relativas D/G seja maior que no seu material de partida refletindo em um maior grau de desordem na estrutura dos nanotubos. No entanto, como exposto anteriormente, ocorreu uma diminuição no valor da razão média I_D/I_G quando o SWNT e o MWNT estão ligados ao polipirrol. Este resultado é semelhante ao observado no estudo da interação entre o MWNT e o TiO_2 (Inoue *et al.*, 2011). Dessa maneira, pode-se sugerir que esse comportamento não é específico em relação ao TiO_2 , sendo também observado no caso da interação entre nanotubos de carbono e um material polimérico.

Figura 37. (a) Espectros Raman do p-SWNT, f-SWNT, SWNT/PPy e (b) Espectros Raman do p-MWNT, f-MWNT, MWNT/PPy. $\lambda_{\text{exc}} = 514,5$ nm.

Tabela 5 - Valores das razões das intensidades das bandas D e G do p-SWNT, f-SWNT e SWNT/PPy.

Amostra	I_D/I_G
p-SWNT	$0,058 \pm 0,03$
f-SWNT	$0,43 \pm 0,06$
SWNT/PPy	$0,25 \pm 0,03$

Tabela 6 - Valores das razões das intensidades das bandas D e G do p-MWNT, f-MWNT e MWNT/PPy.

Amostra	I_D/I_G
p-MWNT	$0,42 \pm 0,04$
f-MWNT	$0,50 \pm 0,06$
MWNT/PPy	$0,34 \pm 0,03$

Partindo do mesmo modelo sugerido no estudo da interação entre MWNT e TiO_2 , podemos propor que as características das bandas Raman D e G observadas no espectro do compósito MWNT/PPy são derivadas dos tubos internos que constituem o MWNT. Esses tubos devem estar ausentes de modificações químicas nas suas superfícies, assemelhando-se ao MWNT pristina. Observa-se ainda que o valor médio de I_D/I_G obtido para MWNT/PPy ($I_D/I_G = 0,34 \pm 0,03$) é menor que o obtido para p-MWNT ($I_D/I_G = 0,42 \pm 0,04$). Isto sugere que os tubos mais internos do compósito não foram modificados mesmo após a oxidação ácida, apresentando uma quantidade de defeitos ainda menor do que os tubos externos do material pristina.

No caso do compósito SWNT/PPy, deve-se levar em conta que, devido às interações de Van der Waals, os SWNT se encontram preferencialmente em feixes. Deste modo, sugerimos que o filme de polipirrol foi formado nos nanotubos externos dos feixes e conseqüentemente, as bandas Raman D e G observadas no

espectro de SWNT/PPy são originadas dos tubos mais internos desses feixes. No entanto, o valor médio de I_D/I_G obtido para SWNT/PPy ($I_D/I_G = 0,25 \pm 0,03$) está entre os valores encontrados para p-SWNT ($I_D/I_G = 0,058 \pm 0,03$) e f-SWNT ($I_D/I_G = 0,43 \pm 0,06$). Isto sugere que, embora os SWNT se agrupem em feixes, a oxidação ácida modifica não somente as superfícies dos tubos externos, mas também, dos seus tubos mais internos, seja pela adição de grupos funcionais oxigenados ou criação de defeitos estruturais, os quais levam a quebra de simetria dos tubos. Assim, apesar de ocorrer a inversão da razão das intensidades Raman das bandas D e G no espectro do compósito em relação às bandas do espectro de f-SWNT, sugerindo a interação com o PPy, o valor observado é originado dos tubos internos dos feixes, os quais foram modificados pelo tratamento em meio ácido.

A Figura 38 representa de maneira esquemática o comportamento proposto para os casos dos nanotubos de paredes simples e múltiplas.

Figura 38. Esquema ilustrativo do comportamento proposto na observação dos espectros Raman de (a) f-SWNT/PPy e (b) f-MWNT/PPy. $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$.

A influência da espessura do filme de polipirrol que modifica as superfícies dos SWNT nas intensidades relativas das bandas também foi estudada. Com esse intuito, foi realizada uma síntese contendo uma menor quantidade inicial do monômero pirrol a fim de obter um compósito com uma espessura menor do polímero. De acordo com Pumera e colaboradores (Pumera *et al.*, 2007) a espessura do filme formado no nanotubo pode ser alterada através da concentração de pirrol utilizada na síntese do compósito. Nesta síntese foi adicionada 1/4 ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) da quantidade de pirrol utilizada na síntese mostrada anteriormente e, segundo os autores, a espessura de PPy formada reduz-se a metade.

A Figura 39 mostra os espectros Raman do p-SWNT, f-SWNT e do compósito obtido nessa síntese, nomeada de SWNT/PPy1. A Tabela 7 mostra os respectivos valores das razões médias das intensidades das bandas D e G obtidas em um total de 10 espectros registrados em pontos distintos e aleatórios para cada amostra. Foi observada uma diminuição no valor de I_D/I_G do compósito SWNT/PPy1 ($I_D/I_G = 0,18 \pm 0,03$) em comparação ao de SWNT/PPy ($I_D/I_G = 0,25 \pm 0,03$), o que concorda com a formação de um filme de menor espessura nas superfícies dos nanotubos. Assim sendo, podemos sugerir uma dependência do tamanho da nanoestrutura, neste caso um filme, com o valor da razão média das intensidades das bandas D e G.

Deve-se levar em conta que embora os resultados obtidos no estudo desse sistema não forneçam uma evidência conclusiva do tipo de interação específica, os espectros Raman fornecem uma clara evidência da ocorrência de interação entre o NTC e diferentes nanoestruturas, a qual resulta na diminuição da razão das intensidades das bandas D e G dos NTC.

Figura 39. Espectros Raman do p-SWNT, f-SWNT, SWNT/PPy1. $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$.

Tabela 7 - Valores das razões das intensidades das bandas D e G do p-SWNT, f-SWNT e SWNT/PPy1.

Amostra	I_D/I_G
p-SWNT	$0,058 \pm 0,03$
f-SWNT	$0,43 \pm 0,06$
SWNT/PPy1	$0,18 \pm 0,03$

4.3.1. Identificação estrutural do filme de polipirrol no compósito SWNT/PPy através da espectroscopia Raman ressonante

Como foi exposto anteriormente, a espectroscopia Raman ressonante é uma técnica bastante utilizada na caracterização de NTC modificados em sua superfície como também fornece informações sobre a identidade estrutural dos polímeros.

Chen e colaboradores (Chen *et al.*, 2003) mostraram a dependência das bandas Raman características do PPy com a espessura do filme eletroquimicamente depositados na superfície de um eletrodo de platina através da oxidação direta do monômero pirrol em acetonitrila. Os autores mostraram que todas as bandas Raman características do polímero dependem fortemente do comprimento de onda da radiação utilizada para excitar a amostra.

No presente trabalho, a investigação da interação dos compósitos de NTC e PPy foi dependente da energia da radiação excitante utilizada, o que tornou possível a observação do espectro somente dos nanotubos (quando fora de ressonância com o polímero) ou dos dois constituintes do nanocompósito (quando em ressonância com o polímero).

Antes de apresentar os resultados obtidos no estudo da interação entre os nanotubos e o PPy, serão discutidos os espectros Raman do PPy obtidos em três radiações distintas, 514,5, 633 e 785 nm (Figura 36), e a sua correlação com a estrutura do polímero. A atribuição tentativa das principais bandas do PPy é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Atribuição tentativa das bandas do espectro Raman do PPy nas três radiações estudadas (Furukawa *et al.*, 1988; Duchet *et al.*, 1998).

Número de onda / cm^{-1}	Atribuição
933 (514,5 nm)	Deformação do anel associado com radical dication (δ anel)
934 (633 nm)	
936 (785 nm)	
977 (514,5 nm)	Deformação do anel associado com radical cátion (δ anel)
980 (633 e 785 nm)	
1050 (514,5 nm)	Deformação angular C-H simétrico no plano associado com radical cátion ($\delta\text{C-H}$)
1048 (633 nm)	
1049 (785 nm)	

Continuação.

Número de onda / cm^{-1}	Atribuição
1081 (633 nm)	Deformação angular C-H simétrico no plano associado com radical dication ($\delta\text{C-H}$)
1078 (785 nm)	
1255 (633 e 785 nm)	Deformação angular C-H antissimétrico no plano ($\delta\text{C-H}$)
1384 (633 nm)	Estiramento C-N antissimétrico ($\nu\text{C-N}$)
1382 (785 nm)	
1482 (633 nm)	Banda do esqueleto
1493 (785 nm)	
1585 (514,5 nm)	Estiramento C=C ($\nu\text{C=C}$)
1590 (633 nm)	
1597 (785 nm)	

No espectro Raman do PPy (Figura 36) obtido na radiação excitante 785 nm (região de ressonância com a transição eletrônica na região do infravermelho próximo), as bandas em 969 e 1049 cm^{-1} são atribuídas à deformação do anel (δanel) e à deformação angular C-H no plano, respectivamente, da estrutura pólaron (radical cátion) e as bandas em 936 e 1078 cm^{-1} à deformação do anel (δanel) e à deformação angular C-H no plano, respectivamente, da estrutura bipólaron (dication) do PPy. A banda intensa em 1597 cm^{-1} - corresponde ao estiramento C=C - está associada à sobreposição das duas estruturas (Duchet *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2003). De acordo com Duchet e colaboradores (Duchet *et al.*, 1998) é possível caracterizar a estrutura do PPy através da razão das intensidades entre as bandas associadas às estruturas bipolaron e pólaron.

A Tabela 9 mostra as razões $\frac{I_{936\text{cm}^{-1}} + I_{1078\text{cm}^{-1}}}{I_{980\text{cm}^{-1}} + I_{1049\text{cm}^{-1}}}$ obtidas nas três radiações

excitantes estudadas. Segundo as relações, há uma maior contribuição das bandas associadas com a estrutura bipólaron no espectro Raman obtido em condição de

ressonância (785 nm). No espectro obtido na radiação em 633 nm, os dois tipos de estruturas condutoras contribuem para o espectro Raman, o que significa que houve a formação de ambas as estruturas na síntese do polímero. Na radiação em 514,5 nm, as intensidades das bandas correspondentes às espécies oxidadas são bastante fracas, pois essa radiação está fora da condição de ressonância com tais espécies. Assim, embora o espectro Raman em 633 nm mostre a presença das duas espécies carregadoras de carga formando o polímero, a quantidade relativa do radical dication é maior em relação ao radical cátion (conforme sugerido pelo espectro em 785 nm).

Tabela 9 - Valores das razões das intensidades relativas das bandas associadas às estruturas bipólaron/pólaron obtidas nas radiações excitantes em 514,5, 633 e 785 nm.

$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	$\frac{I_{936\text{cm}^{-1}} + I_{1078\text{cm}^{-1}}}{I_{969\text{cm}^{-1}} + I_{1049\text{cm}^{-1}}}$
514,5	0,7
633	1,4
785	2,2

Obtida a estrutura do PPy, foi estudada a interação entre os componentes do compósito. Na Figura 40 estão apresentados os espectros Raman de p-SWNT, f-SWNT e SWNT/PPy. Os espectros de todas as amostras foram obtidos em três radiações laser distintas: 514,5, 633 e 785 nm. Como os espectros foram obtidos em 10 pontos distintos e aleatórios da amostra, na Tabela 10 estão apresentadas as médias das frequências das bandas e seus respectivos desvios padrão.

Figura 40. Espectros Raman de (a) SWNT pristina, p-SWNT, (b) SWNT tratado com ácido nítrico, f-SWNT, (c) compósito SWNT/PPy. Os espectros foram obtidos em três radiações excitantes: 514,5, 633, 785 nm.

Tabela 10 - Valores das frequências observadas nos espectros Raman das amostras de p-SWNT, f-SWNT e SWNT/PPy e os respectivos desvios padrão.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	Amostra	Número de onda / cm^{-1}	Desvio padrão
514,5	p-SWNT	1339 (D)	0,6
		1591 (G)	0,5
		2673 (G')	1,1
	f-SWNT	1353 (D)	0,5
		1603 (G)	1,9
		2686 (G')	2,3
	SWNT/PPy	1351 (D)	0,5
		1595 (G)	0,5
		2683 (G')	0,7
633	p-SWNT	1315 (D)	0,6
		1592 (G)	0,7
		2627 (G')	0,5
	f-SWNT	1336 (D)	0,8
		1603 (G)	0,9
		2645 (G')	0,6
	SWNT/PPy	939 (PPy)	0,5
		1092 (PPy)	0,7
		1336 (D + PPy)	0,6
		1595 (G + PPy)	0,7
785	p-SWNT	2639 (G')	0,5
		153 (RBM)	0,4
		1291 (D)	0,5
		1592 (G)	0,3
		2573 (G')	1,2
	f-SWNT	172 (RBM)	0,9
		1325 (D)	0,4
		1606 (G)	1,3
		2605 (G')	1,9
		172 (RBM)	0,4
	SWNT/PPy	939 (PPy)	0,7
		984 (PPy)	0,7
		1052 (PPy)	0,7
		1086 (PPy)	0,8
		1255 (PPy)	0,5
		1319 (D + PPy)	0,3
		1598 (G + PPy)	0,5
		2588 (G')	0,3

As principais bandas características de um SWNT observadas no espectro do p-SWNT (Figura 40a) são: a banda correspondente ao modo de respiração radial (RBM, *Radial Breathing Mode*) situada em 153 cm^{-1} (785 nm), a banda induzida por defeitos (banda D) em 1339, 1315 e 1291 cm^{-1} (respectivamente para

514,5, 633 e 785 nm), a banda associada com os modos vibracionais tangenciais dos nanotubos, ou seja, dos estiramentos C-C (banda G) em 1591, 1592 e 1592 cm^{-1} (respectivamente para 514,5, 633 e 785 nm) e, por fim, a banda correspondente à harmônica da banda D (banda G') situada em 2673, 2627 e 2573 cm^{-1} (respectivamente para 514,5, 633 e 785 nm). É interessante notar que as bandas D e G' apresentam uma forte dependência da frequência com a energia de excitação do laser, fenômeno denominado de comportamento dispersivo (Pimenta *et al.*, 2000). Como pode ser observado na Figura 40a, quanto maior a energia da radiação excitante utilizada, maior é o valor da frequência observada.

Após o tratamento com ácido nítrico 3 molL^{-1} nos p-SWNT (Figura 40b), foi observado um aumento da intensidade Raman da banda D em relação à banda G. A intensificação dessa banda pode ser interpretada como uma diminuição da ordem estrutural dos feixes de SWNT que provavelmente resulta de três fatores: a introdução de grupos funcionais nas paredes dos tubos com o tratamento químico, a perda de átomos de carbono na estrutura do anel (formação de pentágonos de carbono) e a intercalação heterogênea de ânions nitrato (NO_3^-) nas superfícies dos tubos (Kim *et al.*, 2005).

Além disso, observou-se também o deslocamento no sentido de maior número de onda de todas as bandas características do p-SWNT. No que diz respeito à banda G, o deslocamento da frequência está relacionado à transferência de elétrons dos feixes de SWNT para as espécies aceptoras. Este comportamento está de acordo com Kim e colaboradores (Kim *et al.*, 2005) e Zhou e colaboradores (Zhou *et al.*, 2005). Esse processo de transferência de carga causa um encurtamento das ligações C-C que conseqüentemente torna a constante de força mais rígida levando ao deslocamento da frequência desse modo (Barros *et al.*,

2005). Outros trabalhos encontrados na literatura explicam que estes deslocamentos são provavelmente provenientes da intercalação de espécies ácidas nos feixes de SWNT (Kukovecs *et al.*, 2002; Graupner *et al.*, 2003; Graupner, 2007).

Em relação à banda RBM, foi observado que após o tratamento químico houve um deslocamento desta banda de 153 cm^{-1} para 172 cm^{-1} o que está em desacordo com Nagasawa *et al.*, 2000 e Zhang *et al.*, 2004. Os autores observaram um aumento do diâmetro após refluxo em ácido nítrico. No nosso estudo, houve a predominância de tubos com menores diâmetros após a oxidação ácida. Porém, Barros e colaboradores (Barros *et al.*, 2005) reportaram que o deslocamento para maiores frequências da banda RBM é devido ao processo de transferência de carga do SWNT para os grupos carboxílicos.

Também foram observados deslocamentos para maiores valores de frequências para as bandas D e G' no espectro de f-SWNT. Em relação ao espectro de p-SWNT, a banda D foi deslocada por um fator de ca. 14, 21 e 34 cm^{-1} e a banda G' de ca. 13, 18 e 32 cm^{-1} , respectivamente nas radiações em 514,5, 633 e 785 nm. Essas diferenças de deslocamento são devido ao comportamento dispersivo dessas bandas, ou seja, as suas posições variam com o comprimento de onda da radiação (Pimenta *et al.*, 2000). Os deslocamentos dessas bandas também indicam um processo de transferência de carga resultante da oxidação dos SWNT em ácido nítrico (Kim *et al.*, 2005).

Outra importante modificação observada no espectro Raman de f-SWNT (Figura 40b) é a mudança da forma da banda G. Nos SWNT pristina o ajuste da banda G por uma função BWF foi observada no espectro obtido na radiação 633 nm característico de nanotubos metálicos, enquanto que nos espectros obtidos nas radiações 514,5 e 785 nm, principalmente os nanotubos semicondutores contribuem

para o espectro observado. Neste último caso a banda tem o perfil de uma função Lorentziana, como pode ser observado da Figura 41a. O alargamento da banda na componente G^- está relacionado à presença de elétrons livres nos nanotubos de caráter metálico (Jorio *et al.*, 2003; Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005; Dresselhaus *et al.*, 2007). Em nosso estudo, foi observado que, com a oxidação ácida, as componentes G^- dos espectros obtidos nas radiações em 514,5 e 785 nm (Figura 41b) foram alargadas, o que está concordante com Kim e colaboradores (Kim *et al.*, 2005). Conforme os autores, o alargamento pode ser ocasionado pela desordem na estrutura do esqueleto do SWNT. De maneira oposta, na radiação em 633 nm, a componente G^- teve sua intensidade diminuída. Isto sugere uma diminuição na densidade de carga do nanotubo causada pela intercalação de grupos ácidos (Costa *et al.*, 2009).

Através dos espectros Raman foi possível verificar que os SWNT foram modificados com a oxidação em ácido nítrico 3 molL^{-1} . Este processo levou à alteração da estrutura eletrônica dos nanotubos e à introdução de grupos funcionais oxigenados covalentemente ligados em sua superfície. Esta etapa é extremamente importante para a geração de grupos reativos capazes de interagir com outros compostos.

Figura 41. Espectros Raman da banda G de (a) p-SWNT, (b) f-SWNT (mostrada na Figura 40). Os espectros foram obtidos em três radiações excitantes: 514,5, 633, 785 nm.

Mudanças espectrais também ocorreram após a síntese do compósito SWNT/PPy (Figura 40c). Nas três radiações estudadas, a banda G sofreu deslocamento para menores valores de frequências. Isto sugere mudanças na estrutura eletrônica do SWNT já que esta banda fornece informações a respeito das estruturas vibracionais e eletrônicas dos mesmos (Jorio *et al.*, 2004; Dresselhaus *et al.*, 2005). De acordo com a literatura, são observados deslocamentos para maior número de onda na adição de receptores de elétrons e para menor número de onda na adição de doadores de elétrons (Rao *et al.*, 1997; Fagan *et al.*, 2005). Assim,

através da análise do espectro Raman do compósito, sugerimos que esteja ocorrendo um processo de transferência de carga do polipirrol para o nanotubo.

Este processo pode ser confirmado através dos espectros obtidos na radiação em 514,5 nm onde não há interferência significativa das bandas do PPy no espectro. A Figura 42 mostra o espectro Raman na região da banda G de p-SWNT, f-SWNT e SWNT/PPy. Como pode ser observado, a forma da banda G no material pristina tem característica de nanotubos semicondutores. Como já exposto anteriormente, com a oxidação em ácido nítrico 3 molL⁻¹, além do deslocamento da frequência para maior número de onda, houve também uma modificação na forma da banda. Na presença do filme de polipirrol nas superfícies dos SWNT, a forma da banda G apresenta novamente característica de nanotubos semicondutores, o que sugere que a interação eletrônica com o polímero envolva principalmente os nanotubos semicondutores, sendo o processo de transferência de carga do polipirrol para o nanotubo. Nascimento e colaboradores (Nascimento *et al.*, 2010) observaram um comportamento semelhante em nanocompósitos de SWNT oxidados e polianilina (PANI). Os autores observaram, através dos espectros obtidos na radiação 1064 nm, um processo de transferência de carga entre a PANI e os SWNT semicondutores.

Figura 42. Banda G da amostra de p-SWNT, f-SWNT e do compósito SWNT/PPy (mostrada na Figura 40). $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$.

Nas radiações em 633 e 785 nm, respectivamente em ressonância e pré-ressonância com a transição eletrônica mais intensa do polímero, há a contribuição da banda correspondente ao estiramento C=C do PPy na banda G do SWNT. Nessas radiações não foi possível a análise da forma da banda G. Este fato pode ser evidenciado pela intensificação das componentes da banda G, em ca. 1555 e 1575 cm^{-1} (633 nm) e 1565 e 1585 cm^{-1} (785 nm), mostrados nas Figuras 43 e 44.

Figura 43. Banda G da amostra de f-SWNT e do compósito SWNT/PPy (mostrada na Figura 40). $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

Figura 44. Banda G da amostra de f-SWNT e do compósito SWNT/PPy (mostrada na Figura 40). $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$.

Em relação à banda D, não foi observado deslocamento significativo da sua frequência nas radiações em 514,5 e 633 nm. Na radiação em 785 nm houve um deslocamento da banda D por um fator de *ca.* 6 cm^{-1} . Nesta radiação há a

contribuição das bandas do PPy no espectro o que pode estar influenciando o deslocamento observado.

Foram observados também deslocamentos para menores valores de frequências da banda G'. Apesar do deslocamento não ser significativo no espectro obtido na radiação em 514,5 nm, nas demais radiações este resultado é mais um indicativo de ocorrência de transferência eletrônica entre os materiais.

Ainda nos espectros Raman do compósito SWNT/PPy (Figura 40c), foi possível determinar o grau de dopagem do polímero no compósito através da estrutura molecular do PPy. A função do dopande na cadeia polimérica é adicionar ou remover elétrons para o polímero (Medeiros *et al.*, 2012). De acordo com a literatura, há uma preferência na formação de bipólarons em altos graus de dopagem e a formação de pólarons em baixos graus de dopagem (Chance *et al.*, 1986).

No caso dos espectros obtidos em 785 nm, as bandas do PPy são evidentes, e pode-se calcular a razão $\frac{I_{939\text{cm}^{-1}} + I_{1086\text{cm}^{-1}}}{I_{984\text{cm}^{-1}} + I_{1052\text{cm}^{-1}}}$. O valor da razão das contribuições relativas das bandas associadas à estrutura bipólaron e pólaron praticamente dobrou, ou seja, passou de 2,2 no espectro do polímero puro para $4,1 \pm 0,3$ no espectro do compósito. A comparação desses valores sugere a diminuição na densidade de carga do polímero e a formação predominante da estrutura bipólaron na superfície dos nanotubos. Sabe-se que em baixo estado de oxidação do polímero há a formação de ambas as estruturas carregadores de carga, pólarons e bipólarons, e em alto estado de oxidação a formação da estrutura bipólaron (Chance *et al.*, 1986). Como as mudanças nos espectros Raman mostrados anteriormente indicaram um processo de transferência de carga em que os elétrons são removidos da cadeia polimérica e adicionados no SWNT, podemos sugerir que o

polímero encontra-se altamente oxidado. Neste estado, os elétrons da cadeia polarônica são removidos da estrutura dando origem aos radicais dications.

4.3.2. Identificação estrutural do filme de polipirrol no compósito MWNT/PPy através da espectroscopia Raman ressonante

O mesmo estudo envolvendo a determinação da estrutura do compósito de SWNT/PPy foi realizado para compósitos sintetizados a partir de MWNT e PPy. Na Figura 45 estão apresentados os espectros Raman de p-MWNT, f-MWNT e MWNT/PPy. Os espectros de todas as amostras foram registrados em três radiações laser distintas: 514,5, 633 e 785 nm. Como os espectros foram obtidos em 10 pontos distintos e aleatórios da amostra, na Tabela 11 estão apresentadas as médias das frequências das bandas e seus respectivos desvios padrão.

Tabela 11 - Valores das frequências observadas nos espectros Raman das amostras de p-MWNT, f-MWNT e MWNT/PPy e os respectivos desvios padrão.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	Amostra	Número de onda / cm^{-1}	Desvio padrão
514,5	p-MWNT	1352 (D)	1,3
		1583 (G)	0,9
		2704 (G')	0,6
	f-MWNT	1353 (D)	0,6
		1582 (G)	0,5
		2706 (G')	0,4
	MWNT/PPy	1352 (D)	0,8
		1583 (G)	0,6
		2706 (G')	0,4
633	p-MWNT	1333 (D)	0,5
		1583 (G)	0,4
		2663 (G')	0,4
	f-MWNT	1332 (D)	0,4
		1583 (G)	0,5
		2662 (G')	0,4
	MWNT/PPy	941 (PPy)	0,7
		1333 (D + PPy)	0,5
		1591 (G + PPy)	0,9
785	p-MWNT	2665 (G')	0,5
		1312 (D)	0,3
		1586 (G)	0,4
		1610 (ombro)	1,1
	f-MWNT	2622 (G')	0,5
		1313 (D)	0,4
		1584 (G)	0,4
		1610 (ombro)	0,8
	MWNT/PPy	2622 (G')	0,5
		933 (PPy)	1,1
		986 (PPy)	0,8
		1046 (PPy)	0,9
		1076 (PPy)	0,5
		1255 (PPy)	0,6
		1313 (D + PPy)	0,4
		1383 (PPy)	0,7
		1495 (PPy)	0,3
		1586 (G + PPy)	0,5
		1609 (ombro)	0,8
		2620 (G')	0,6

Após o tratamento dos MWNT com ácido nítrico concentrado, não foram observados deslocamentos das bandas características dos MWNT (Figura 45a). Contudo, foi verificada a intensificação da banda D em relação à banda G, que,

conforme discutido anteriormente para o SWNT/PPy, é resultante do aumento da desordem dos tubos, provavelmente devido à introdução de grupos funcionais nas paredes dos tubos e defeitos estruturais dos anéis hexagonais.

Quanto aos espectros dos compósitos (Figura 45c), não foram observados deslocamentos significativos das frequências das bandas características dos MWNT. Os MWNT por serem compostos de múltiplos tubos concêntricos de diferentes simetrias e diâmetros, são caracterizados por espectros Raman que correspondem a uma média do sinal característico dos diferentes tubos presentes na amostra. Dessa forma, poucas mudanças ocorreram nos espectros dos nanotubos após a funcionalização ácida e na presença do polímero.

Porém, em condições de ressonância (785 nm), observaram-se bandas características do PPy sendo possível estimar o grau de dopagem do polímero no compósito através da razão das contribuições das bandas associadas à estrutura

bipólaron e pólaron, $\frac{I_{933\text{cm}^{-1}} + I_{1076\text{cm}^{-1}}}{I_{986\text{cm}^{-1}} + I_{1046\text{cm}^{-1}}}$. Diferentemente do valor encontrado no

compósito de SWNT e PPy, na qual foi sugerido um alto grau de dopagem na matriz polimérica, o valor obtido da relação acima no espectro do compósito de MWNT e PPy foi $1,5 \pm 0,2$, um valor relativamente menor que o obtido para o PPy puro (2,2). Isso sugere que neste compósito, o polímero não se encontra somente como radical dicátion, pois através da razão $I_{\text{bipólaron}}/I_{\text{ipólaron}}$, observamos que há também uma significativa contribuição do radical cátion no espectro observado. Neste sentido, sugerimos que o processo de transferência eletrônica do PPy para o MWNT não seja eficiente, ou seja, o grau de dopagem do PPy é baixo. Consequentemente, o PPy encontra-se em baixo estado de oxidação levando à formação de ambas as estruturas portadoras de carga.

Para confirmar a presença do filme de PPy nas paredes dos MWNT, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão do compósito de MWNT/PPy. A Figura 46 apresenta as imagens MET das amostras de f-MWNT e MWNT/PPy. Foi possível observar no caso do compósito a presença de MWNT encapsulados por uma camada de polipirrol o que está de acordo com Pumera e colaboradores (Pumera *et al.*, 2007).

Figura 46. Imagens MET de (a) MWNT funcionalizados com ácido nítrico concentrado e (b) compósito MWNT/PPy.

3.4.3. Conclusões Parciais

Nesta parte foram apresentados os resultados referentes à investigação da interação entre nanotubos de carbono, SWNT e MWNT, com um polímero condutor, o polipirrol. Em conjunto, foi apresentado também o estudo da identificação da estrutura do filme de polipirrol no compósito NTC/PPy através da espectroscopia Raman ressonante.

Nos espectros obtidos na radiação laser em 514,5 nm, radiação fora da região da transição eletrônica mais intensa do polipirrol, foi observada uma diminuição no valor da razão média das intensidades Raman das bandas D e G, I_D/I_G , quando o SWNT e o MWNT estão ligados ao polipirrol em relação aos nanotubos oxidados em ácido nítrico concentrado. Os valores médios de I_D/I_G encontrados foram de $0,43 \pm 0,06$ para $0,25 \pm 0,03$ no caso do compósito de SWNT e polipirrol e de $0,50 \pm 0,06$ para $0,34 \pm 0,03$ no compósito de MWNT e polipirrol. No primeiro caso, sugerimos que o filme polimérico foi formado nos nanotubos externos dos feixes de SWNT e que as bandas Raman observadas no espectro do compósito são originadas dos tubos mais internos desses feixes. Sugerimos também, que a oxidação ácida modifica não somente as superfícies dos tubos externos, mas também, dos seus tubos mais internos. Sendo assim, o valor médio da razão I_D/I_G obtido no espectro do compósito é originado dos tubos internos modificados pelo tratamento em meio ácido.

No caso do compósito de MWNT e polipirrol, sugerimos que as bandas características dos nanotubos observadas no espectro Raman são derivadas dos tubos internos que constituem o MWNT. Além disso, o valor médio encontrado de

I_D/I_G obtido para MWNT/PPy sugere que os tubos mais internos do MWNT do compósito não foram modificados após a oxidação ácida.

Foi verificada também a influência da espessura do filme do polímero no espectro Raman observado. Pelo valor de I_D/I_G obtido sugerimos uma forte dependência da espessura do filme com o valor da razão média das intensidades das bandas D e G.

Mostramos também, que a espectroscopia Raman ressonante provou ser uma técnica bastante útil na investigação da estrutura dos compósitos de NTC e PPy, pois dependendo da radiação excitante é possível analisar os espectros dos dois constituintes do nanocompósito.

Os espectros Raman obtidos em três radiações laser distintas (514,5, 633 e 785 nm) das amostras SWNT pristina e SWNT oxidado em ácido nítrico 3 molL⁻¹ mostraram que, após a oxidação, mudanças espectrais ocorreram no espectro. A intensificação da banda D em relação à banda G pode ser devido à introdução de grupos funcionais oxigenados covalentemente ligados na superfície dos tubos. Além do mais, de acordo com deslocamentos das bandas RBM, D, G e G' juntamente com a mudança do perfil da banda G sugerimos a ocorrência do processo de transferência eletrônica com a oxidação ácida.

No espectro do compósito SWNT/PPy, o deslocamento da banda G nas três radiações estudadas e a mudança do perfil da banda G na radiação laser em 514,5 nm sugere que a interação eletrônica do SWNT com o polímero envolva um processo de transferência de carga do PPy para o nanotubo.

Foi verificado ainda, o grau de dopagem do polímero no compósito através da razão entre às bandas associadas à estrutura bipólaron e pólaron dos espectros registrados na radiação laser em 785 nm. Foi encontrado que o valor de

$I_{bipólaron}/I_{pólaron}$ quase dobrou em relação ao PPy puro sugerindo a diminuição na densidade de carga do polímero e a formação de um compósito altamente dopado com predominância da estrutura bipólaron na superfície dos tubos.

No caso do compósito de MWNT/PPy, apesar dos espectros Raman mostrarem a presença do PPy oxidado, poucas mudanças ocorreram nas bandas correspondentes aos MWNT. Nos espectros obtidos em condições de ressonância, o valor encontrado de $I_{bipólaron}/I_{pólaron}$ foi menor que o obtido para o PPy puro. Isso sugere que ambas as estruturas condutoras, pólaron e bipólaron, contribuem para o espectro Raman observado.

Em resumo, os espectros Raman forneceram uma evidência da ocorrência de interação entre o NTC e PPy, a qual resulta na diminuição da razão das intensidades das bandas D e G dos NTC. Essa evidência foi comprovada através do estudo Raman ressonante. No espectro do compósito de SWNT/PPy, obtido na radiação laser em 785 nm, ocorrem modificações tanto nas características espectrais do nanotubo quanto do polímero. Tais mudanças podem ser interpretadas como sendo causadas por um processo de interação eletrônica entre o SWNT e o PPy, no qual ocorre uma transferência de carga do polímero em direção ao nanotubo.

A diminuição da densidade de carga no polímero é evidenciada pela variação da

razão $\frac{I_{939cm^{-1}} + I_{1086cm^{-1}}}{I_{984cm^{-1}} + I_{1052cm^{-1}}}$, e o aumento da densidade de carga do SWNT é refletido no

deslocamento das bandas Raman em direção a menores valores de frequências. De acordo com os espectros obtidos na radiação laser em 514,5 nm, sugerimos que esse comportamento é observado nos SWNT semicondutores.

No caso do compósito de MWNT/PPy, a menor modificação na relação

$\frac{I_{933cm^{-1}} + I_{1076cm^{-1}}}{I_{986cm^{-1}} + I_{1046cm^{-1}}}$ e nas frequências Raman dos nanotubos sugerem uma menor

interação desses nanotubos com o polímero. Um MWNT é formado por um conjunto de diferentes tubos de diferentes diâmetros e quiralidades, resultando no caráter mais metálico. Isso sugere que a interação dos nanotubos com a cadeia polimérica em estudo ocorra preferencialmente entre os tubos de caráter semicondutor.

4.4. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERDE DE JANUS B EM DIFERENTES VALORES DE pH MEDIADA POR TiO_2 E MISTURA DE TiO_2 E MWNT.

Nesta etapa do trabalho foram realizados ensaios de fotodegradação do azo corante verde de Janus B (VJB) em suspensão de TiO_2 como catalisador e misturas físicas de TiO_2 e MWNT em três diferentes valores de pH iniciais da solução aquosa do corante (3, 6 e 11). Além disso, o monitoramento dos processos de degradação na presença e ausência de MWNT no sistema fotocatalítico foi obtido através dos espectros SERS e FT-Raman das soluções degradadas e dos fotocatalisadores sólidos. A fórmula estrutural do VJB está mostrada na Figura 47.

Figura 47. Fórmula estrutural do verde de Janus B ($\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClN}_6$).

Antes de apresentar os resultados obtidos neste estudo, algumas considerações relevantes a respeito das condições experimentais merecem ser destacadas. As quantidades de TiO_2 , de concentração 1 gL^{-1} , e MWNT adicionadas ao sistema fotocatalítico foram constantes em todos os ensaios. Quando na presença de MWNT, a sua proporção em relação ao TiO_2 foi de 1:10 (MWNT/ TiO_2). Antes de ligar a lâmpada, as soluções foram mantidas no escuro em agitação contínua por vários minutos, a fim do sistema catalisador-corante atingir o equilíbrio de adsorção: 30 minutos quando o catalisador utilizado foi o TiO_2 e 120 minutos

quando o catalisador foi a mistura de TiO_2 e MWNT. Assim, o início do processo fotocatalítico foi considerado como sendo o tempo zero para todos os ensaios.

A eficiência dos processos de degradação em fase aquosa do corante VJB foi investigada através da espectrofotometria UV-Vis. Nas Figuras 48 e 49 estão apresentados os espectros de absorção UV-Vis do VJB, do $t=0$ e das amostras coletadas durante tempos pré-determinados de exposição à radiação UV. Os ensaios fotocatalíticos da solução aquosa do corante VJB, em pH inicial 6, foram realizados em suspensão de TiO_2 (Figura 48) e suspensão de TiO_2 e MWNT (Figura 49).

Figura 48. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 6 e temperatura aproximadamente 25°C .

Figura 49. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 e MWNT para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 6 e temperatura aproximadamente 25°C .

A solução do corante VJB apresenta uma banda de absorção eletrônica com máximo em aproximadamente 600 nm. À medida que o VJB é degradado, ocorre a diminuição desta banda de absorção, e cerca de 20 minutos após o início do processo fotocatalítico foi observado um deslocamento da banda de 600 nm para ca. 550 nm. Este resultado está de acordo com os obtidos por Bonancêa (Bonancêa, 2010) que atribuiu o surgimento dessa nova banda à formação de um composto com estrutura química relacionada à fenosafranina. Este composto pode ser considerado como um subproduto ou intermediário da reação. O processo de degradação deste corante ocorre em duas etapas com a formação do intermediário caracterizado pela banda de absorção em ca. 550 nm e a quebra do produto intermediário até a sua mineralização.

Estudos têm demonstrado que as reações de fotocatalise para a grande maioria dos poluentes orgânicos tendem a seguir o modelo de Langmuir-Hinshelwood que pode ser representado pela equação simplificada que descreve uma cinética de pseudo primeira ordem (Okamoto *et al.*, 1985; Wanga *et al.*, 1999):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs}t$$

em que C_0 corresponde à concentração inicial, k_{obs} à constante de velocidade aparente da reação de primeira ordem e t o tempo. Como a concentração do analito absorvente está relacionada linearmente com a absorbância, para calcular a constante de velocidade aparente para cada ensaio fotocatalítico, foram construídos gráficos do logaritmo neperiano das absorbâncias em relação à absorbância inicial em função do tempo de exposição à radiação UV. Dessa maneira, podemos obter o valor de k_{obs} o qual corresponde ao coeficiente angular da regressão linear obtida.

Considerando que no caso em questão o processo de degradação do corante leva à formação de um composto intermediário também colorido, os valores de k_{obs} foram obtidos através das absorbâncias medidas em 600 nm e do correspondente ao intermediário da reação em 549 nm. As Figuras 50a e 50c mostram as curvas do decaimento da absorbância em relação à absorbância inicial em função do tempo de exposição da radiação UV medidos no comprimento de onda de absorção máxima para os processos fotocatalíticos realizados em suspensão de TiO_2 e na mistura de TiO_2 e MWNT e nas Figuras 50b e 50d estão apresentadas as respectivas curvas do logaritmo neperiano das absorbâncias em relação à absorbância inicial em função do tempo de irradiação UV.

Figura 50. Decaimentos da absorbância (Abs) em relação à absorbância inicial (Abs_0) das degradações das soluções de VJB medidas em (a) 600 nm e (c) 549 nm, em função do tempo de irradiação. (b) Curva do logaritmo neperiano da absorbância em relação à absorbância inicial em função do tempo irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 6 e temperatura aproximadamente 25°C .

A primeira etapa do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 correspondente aos primeiros 15 minutos de reação, ou seja, até a formação do intermediário, apresentou uma constante de velocidade aparente de $5,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e uma porcentagem de descoloração de 58%. A constante de velocidade da degradação do intermediário da reação foi de $1,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Neste comprimento de onda, a solução praticamente não apresenta bandas de absorção após 180 minutos de irradiação UV, isto é, 94% da coloração foi eliminada pelo processo de degradação. Quando o processo fotocatalítico foi mediado pela mistura de TiO_2 e MWNT, houve um aumento nos valores das constantes de velocidade aparentes obtidas nas duas etapas que foram, respectivamente, de $8,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e

$2,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Além disso, antes da formação do intermediário, foi eliminada 79% da coloração e após a formação do intermediário, quase 100% da coloração foi perdida pelo processo. Os valores obtidos das constantes de velocidade estão descritos na Tabela 12. Em ambas as condições, foram considerados seguir a cinética de pseudo primeira ordem.

Tabela 12 - Valores das constantes aparentes de velocidade (k_{obs}) e porcentagem de descoloração dos processos fotocatalíticos em pH 6 em suspensão de TiO_2 e na mistura de TiO_2 e MWNT.

		$k_{\text{obs}} (\text{min}^{-1})$	R^2	% de descoloração
TiO_2	$\lambda = 600 \text{ nm}$	$5,59 \times 10^{-2}$	0,984	58%
	$\lambda = 549 \text{ nm}$	$1,85 \times 10^{-2}$	0,982	94%
$\text{TiO}_2 + \text{MWNT}$	$\lambda = 600 \text{ nm}$	$8,34 \times 10^{-2}$	0,998	79%
	$\lambda = 544 \text{ nm}$	$2,83 \times 10^{-2}$	0,980	98%

Nas Figuras 51 e 52 estão apresentados os espectros de absorção UV-Vis das amostras de degradação do corante verde de Janus B, $[\text{VJB}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e pH inicial 3, coletadas durante determinados tempos de exposição à radiação UV. Os processos de degradação ocorreram em suspensão de TiO_2 (Figura 51) e suspensão de TiO_2 e MWNT (Figura 52).

Figura 51. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 3 e temperatura aproximadamente 25°C .

Figura 52. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 e MWNT para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 3 e temperatura aproximadamente 25°C .

De maneira análoga ao processo fotocatalítico mostrado anteriormente, foram construídos gráficos do logaritmo neperiano das absorvâncias em relação à absorvância inicial em função do tempo de exposição à radiação UV medidos através dos comprimentos de onda em 600 nm (Figura 50b) e do intermediário da reação em 544 nm (Figura 50d) a fim de obter as constantes de velocidade aparente para cada etapa do ensaio fotocatalítico. Os valores alcançados das constantes de velocidade estão descritos na Tabela 13. Todos os ensaios seguem um comportamento de cinética de pseudo primeira ordem.

Figura 53. Decaimentos da absorvância (Abs) em relação à absorvância inicial (Abs₀) das degradações das soluções de VJB medida em (a) 600 nm e (c) 544 nm, em função do tempo de irradiação. (b) Curva do logaritmo neperiano da absorvância em relação à absorvância inicial em função do tempo irradiação. Condições experimentais: [VJ] = 1×10^{-4} molL⁻¹, pH 3 e temperatura aproximadamente 25°C.

Tabela 13 - Valores das constantes aparentes de velocidade (k_{obs}) e a porcentagem de descoloração dos processos fotocatalíticos em pH 3 em suspensão de TiO_2 e na mistura de TiO_2 e MWNT.

		k_{obs} (min^{-1})	R^2	% de descoloração
TiO_2	$\lambda = 600 \text{ nm}$	$3,10 \times 10^{-2}$	0,983	61%
	$\lambda = 549 \text{ nm}$	$1,76 \times 10^{-2}$	0,985	85%
$TiO_2 + \text{MWNT}$	$\lambda = 600 \text{ nm}$	$3,90 \times 10^{-2}$	0,992	79%
	$\lambda = 544 \text{ nm}$	$2,30 \times 10^{-2}$	0,968	95%

Os valores de k_{obs} obtidos sugerem que as constantes aparentes de velocidade de degradação fotocatalítica do VJB, independentemente do catalisador utilizado, foram dependentes do pH inicial da solução, principalmente antes da formação do intermediário. Em pH 6, os valores de k_{obs} foram significativamente maiores quando comparados aos processos em pH 3. O deslocamento da banda característica do corante, com a formação do subproduto, ocorreu após 20 minutos de reação em pH 6. Em contraste, quando o pH inicial do meio aquoso foi 3, o deslocamento da banda em 600 nm ocorreu somente após 40 minutos sob exposição de radiação UV. A influência do pH na cinética de degradação será retomada adiante.

Além disso, a presença de MWNT no sistema fotocatalítico resultou em um aumento relevante das constantes de velocidade observadas, em todas as condições investigadas. A literatura recente reporta diferentes efeitos de nanotubos sobre a eficiência catalítica do TiO_2 . Alguns trabalhos (Yu *et al.*, 2005; Ahmmad *et al.*, 2008; Kuo, 2008) mostram que uma mistura de TiO_2 e NTC é capaz de aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 na degradação de compostos orgânicos. Por exemplo, Ahmmad e colaboradores (Ahmmad *et al.*, 2008) avaliaram o efeito dos

SWNT na atividade fotocatalítica do TiO_2 Degussa P25, na produção de gás H_2 em misturas água/álcool, e foi observado um aumento considerável na quantidade de gás produzido. Os autores propõem que embora os nanotubos não formem compósitos com o TiO_2 Degussa P25, os dois materiais podem interagir por adsorção. Assim, na presença de radiação UV os elétrons fotoexcitados do TiO_2 migrariam para os nanotubos de carbono reduzindo a probabilidade de ocorrer a recombinação do par *elétron-buraco* formado na superfície do TiO_2 e os elétrons nos nanotubos podem reagir com o oxigênio molecular adsorvido na superfície dos tubos, formando radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), responsáveis pela destruição dos poluentes orgânico. Em contrapartida, há trabalhos que mostram que em uma simples mistura mecânica entre os nanotubos e o TiO_2 não é possível criar um bom contato interfacial, e nesse caso não se observa o aumento da eficiência fotocatalítica (Yao *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2010).

Em nosso estudo, houve um aumento significativo na eficiência da degradação do corante VJB, o que nos leva a acreditar que a causa desse aumento não dependa somente do contato entre os nanotubos e o semicondutor, mas também da molécula poluente.

Nas Figuras 54 e 55 estão apresentados os espectros de absorção UV-Vis observados durante o processo de degradação do corante verde de Janus B, $[\text{VJB}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e pH inicial 11, em amostras coletadas durante determinados tempos de exposição à radiação ultravioleta. Os processos de degradação ocorreram em suspensão de TiO_2 (Figura 54) e suspensão de TiO_2 e MWNT (Figura 55).

Figura 54. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 11 e temperatura aproximadamente 25°C .

Figura 55. Espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo do processo de degradação do corante VJB em suspensão de TiO_2 e MWNT para diferentes tempos de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 11 e temperatura aproximadamente 25°C .

Neste pH não foi possível o cálculo das constantes de velocidade pois o corante foi totalmente adsorvido na superfície do catalisador como pode ser observado nos espectros de absorção UV-Vis. O pH é um dos parâmetros mais importantes a ser considerado nos processos fotocatalíticos e muitos estudos são encontrados na literatura sobre a interpretação dos efeitos do pH na degradação de diversos poluentes orgânicos, inclusive corantes (Hoffman *et al.*, 1995; Konstantinou e Albanis, 2004). O principal aspecto a ser considerado reflete na influência da adsorção do corante nos sítios ativos da superfície do catalisador com a variação do pH da solução.

No nosso estudo, o pH influenciou de maneira significativa o processo de adsorção do corante nas superfícies do TiO₂. Em meio de pH inicialmente alto (meio alcalino), ocorreu uma forte interação entre o VJB e o TiO₂ como pode ser observado nos espectros de absorção UV-Vis dos processos de degradação neste pH (Figuras 54 e 55). Uma propriedade a ser considerada para explicar esta observação é o ponto de carga zero (do inglês *point of zero charge*, pzc) (Birdi, 2009) que descreve a condição na qual a densidade de carga superficial é zero, ou seja, neste ponto, a quantidade adsorvida de espécies carregadas positivamente é igual à de espécies carregadas negativamente. Em soluções aquosas, as superfícies das partículas do óxido são carregadas positivamente ou negativamente por adsorção ou dessorção de íons H⁺. Neste sistema, os íons H⁺ e OH⁻ são os íons determinantes do potencial e a carga superficial é definida pelo pH da solução.

Assim, quando o valor do pH inicial do meio foi maior que o pcz do TiO₂ Degussa P25 (pcz ~ 6,8) (Konstantinou e Albanis, 2004) a superfície do catalisador tornou-se negativamente carregada favorecendo a adsorção do corante catiônico VJB no TiO₂. Caso contrário, quando o valor de pH inicial da solução aquosa VJB foi

menor que o pcz do TiO_2 , a adsorção do VJB foi inibida devido à superfície positivamente carregada do catalisador (Guillard *et al.*, 2003; Chu *et al.*, 2007). Neste último caso, foi observado uma diminuição na velocidade de reação em comparação ao processo fotocatalítico de pH inicial 6 devido ao maior impedimento eletrostático do corante catiônico em se aproximar da superfície do TiO_2 . Estes resultados estão de acordo com Poullos e Tsachpinis (Poullos e Tsachpinis, 1999) que mostraram a influência do pH em uma escala de 1,25 a 12 na fotooxidação do corante azo *Reactive Black 5*.

Deve ser considerado também, que em meio altamente alcalino, há o aumento dos radicais hidroxila formados pela reação entre os íons hidróxidos e buracos positivos (Konstantinou e Albanis, 2004).

Levando em conta que tanto o pH quanto a adição de MWNT no sistema fotocatalítico influenciou na velocidade de degradação do VJB, foi realizado um estudo espectroscópico das alíquotas retiradas em determinados tempos de irradiação a fim de verificar se as reações no processo degradação ocorrem de maneiras distintas nos diferentes valores de pH iniciais do corante como também na presença de MWNT. As reações fotocatalíticas do VJB em solução aquosa foram monitoradas através das aquisições dos espectros FT-Raman e SERS das superfícies dos catalisadores e das soluções aquosas (sobrenadante), respectivamente, em função do tempo de irradiação UV. Os espectros SERS foram obtidos misturando uma pequena quantidade da solução aquosa a ser analisada com uma pequena quantidade de nanopartículas de Ag, aproximadamente 250 μL , preparadas conforme descrito em 3.7. A presença do metal nesses ensaios é devido à sua propriedade de intensificar o sinal Raman, por diversas ordens de magnitude, de moléculas adsorvidas sobre ele (efeito SERS). Tal efeito permite aumentar a

sensibilidade de nosso estudo e possibilita a observação do espectro de moléculas em baixas concentrações na amostra.

As Figuras 56 e 57 mostram os espectros SERS das soluções aquosas obtidas durante os processos fotocatalíticos de pH inicial 6, respectivamente, em suspensão de TiO_2 e suspensão de TiO_2 e MWNT nos tempos 0, 5, 30, 40, 60 e 120 minutos de reação obtidos sobre nanopartículas de prata na radiação excitante 633 nm. O tempo zero corresponde à alíquota retirada antes de ligar a lâmpada, ou seja, após o sistema corante-catalisador entrar em equilíbrio de adsorção. Neste tempo, as principais bandas observadas no espectro Raman estão descritas na Tabela 14 (Bonancê et al., 2008).

Figura 56. Espectros SERS (na presença de nanopartículas de prata) das soluções aquosas do processo de degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 , pH 6. $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C .

Figura 57. Espectros SERS (na presença de nanopartículas de prata) das soluções aquosas do processo de degradação do verde de Janus em suspensão de TiO₂ e MWNT, pH 6. $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C.

Tabela 14 - Atribuição tentativa das bandas do espectro Raman do corante VJB no tempo zero minutos (Bonancêa *et al.*, 2008).

Número de onda / cm^{-1}	Atribuição
603/604	Deformação C-H do anel fenazina ¹ ($\delta\text{C-H}$)
682/683	Deformação C-H do anel fenazina ($\delta\text{C-H}$)
1093	Estiramento $\text{C}^2\text{-N}$ do azobenzeno ($\nu\text{C-N}$)
1136	Estiramento $\text{C}^3\text{-N}$ do azobenzeno ($\nu\text{C-N}$)
1185	Deformação C-H do anel fenazina ($\delta\text{C-H}$)
1202	Deformação C-H do anel fenazina ($\delta\text{C-H}$)
1349	Estiramento C-C do anel fenazina ($\nu\text{C-C}$)
1384	Estiramento C-C do anel fenazina ($\nu\text{C-C}$)
1403	Estiramento N=N ($\nu\text{N=N}$)
1469	Estiramento C-C do anel fenazina ($\nu\text{C-C}$)
1494	Estiramento C-C do anel fenazina ($\nu\text{C-C}$)
1565	Estiramento C-C do anel fenazina ($\nu\text{C-C}$)
1590	Estiramento C-C do azobenzeno ⁴ ($\nu\text{C-C}$)
1605	Estiramento C-C do azobenzeno ($\nu\text{C-C}$)
1631/1632	Estiramento C-C do anel fenazina ($\nu\text{C-C}$)

¹ grupo fenazínico:

² C = fenil

³ C = fenazina

⁴ grupo azobenzeno:

Os espectros SERS das amostras obtidas durante o processo fotocatalítico do VJB em pH inicial 6 em função do tempo de exposição UV mostram que neste pH as reações fotocatalíticas ocorrem de maneira semelhante para ambos os sistemas de catalisadores. Tanto em suspensão de TiO_2 quanto em uma mistura TiO_2 e MWNT, as bandas em 1093, 1136, 1403, 1590 e 1605 cm^{-1} , atribuídas aos modos envolvendo a ligação azo, desaparecem após 40 minutos de reação. De acordo com Bonancêa (Bonancêa, 2010), é sugerido que a reação fotocatalítica envolva a quebra da ligação $-\text{N}=\text{N}-$ com a consequente formação de um composto intermediário semelhante à molécula da fenossafranina. Outras bandas como em 1202, 1349, 1469 e 1565 cm^{-1} , atribuídas aos modos vibracionais do grupo fenazínico, também não são mais observadas após 40 minutos de exposição ao UV. Concomitantemente, houve o aparecimento de novas bandas como em 310, 355, 590, 624, 810, 1431 e 1545 cm^{-1} e o deslocamento de frequência da banda em aproximadamente 1630 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento C-C do anel fenazina.

As Figuras 58 e 59 mostram os espectros FT-Raman das superfícies dos catalisadores em função do tempo de exposição à radiação UV, respectivamente, no processo de degradação em suspensão de TiO_2 e na mistura de TiO_2 e MWNT. Os catalisadores sólidos foram obtidos por centrifugação das alíquotas retiradas nos determinados tempos de reação e secas a vácuo. Em ambos os casos foram observados os modos de vibração característicos do catalisador. Na Figura 58, apenas os modos vibracionais do TiO_2 , em 143, 396, 517 e 638 cm^{-1} , foram observados no espectro. Na Figura 60, além das bandas do TiO_2 , foram observadas também as bandas correspondentes ao MWNT em 1290 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .

Figura 58. Espectros FT-Raman das superfícies do TiO_2 no processo de degradação do verde de Janus em TiO_2 , pH 6. $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C .

Figura 59. Espectros FT-Raman das superfícies do TiO_2 no processo de degradação do verde de Janus em TiO_2 e MWNT, pH 6. $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C .

As Figuras 60 e 61 mostram os espectros SERS das soluções aquosas obtidas durante o processo fotocatalítico em pH inicial 11, respectivamente, em suspensão de TiO_2 e suspensão de TiO_2 e MWNT do VJB e nos tempos 0, 5, 30, 60 e 120 minutos de reação obtidos sobre nanopartículas de prata na radiação laser em 633 nm. O tempo zero corresponde à alíquota retirada antes de ligar a lâmpada, ou seja, após o sistema corante-catalisador entrar em equilíbrio de adsorção. As principais bandas e a atribuição tentativa do VJB em meio aquoso estão apresentados na Tabela 14.

Neste pH, o processo de degradação do VJB em suspensão de TiO_2 mostrou ser diferente do processo fotocatalítico mediado por uma mistura de TiO_2 e MWNT. Em ambos os casos, o pH inicial da solução aquosa altamente alcalina favorece a adsorção do corante na superfície do TiO_2 . Apesar dos espectros de absorção no UV-Vis não apresentarem nenhuma banda de absorção eletrônica característica do corante, os espectros SERS mostraram que ainda há uma pequena quantidade de moléculas do VJB em solução após 120 minutos de agitação no escuro. Porém, após 5 minutos de degradação as bandas em 1093, 1136, 1403, 1590 e 1605 cm^{-1} , atribuídas aos modos envolvendo a ligação azo, não são mais observadas no espectro, sugerindo que a quebra da molécula VJB ocorra primeiramente na ligação azo.

Neste tempo também foram observados o aparecimento de outras bandas. No espectro SERS do processo fotocatalítico em suspensão de TiO_2 foram observadas bandas em 590 e 623 cm^{-1} e a banda em 604 cm^{-1} atribuída à deformação C-H do anel fenazínico aparece como um ombro em 30 minutos de degradação. Além disso, em 30 minutos de irradiação UV, foi observado o deslocamento no sentido de maior frequência da banda em 1632 cm^{-1}

correspondente ao estiramento C-C do grupo fenazínico. No processo fotocatalítico mediado pela mistura de TiO_2 e MWNT, houve o aparecimento de uma banda em 624 cm^{-1} e o deslocamento no sentido de menor frequência simultaneamente com a intensificação da banda em aproximadamente 600 cm^{-1} . A banda em 590 cm^{-1} e o deslocamento da banda em 1632 cm^{-1} não foram detectados. Essas observações sugerem que os intermediários formados durante o processo de degradação do VJB sejam diferentes na presença de MWNT no sistema fotocatalítico quando pH inicial da solução é alcalina.

Embora os espectros SERS nos mostrem que diferentes subprodutos são formados no processo de degradação fotocatalítica do VJB na presença e ausência de MWNT, não foi possível a identificação estrutural dos mesmos através da técnica de espectroscopia Raman.

Figura 60. Espectros SERS (na presença de nanopartículas de prata) das soluções aquosas do processo de degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 , pH 11. $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C .

Figura 61. Espectros SERS (na presença de nanopartículas de prata) das soluções aquosas do processo de degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 e MWNT, pH 11. $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C .

A Figuras 62 e 63 mostram os espectros FT-Raman das superfícies dos catalisadores em função do tempo de exposição à radiação UV, respectivamente, no processo de degradação em suspensão de TiO_2 e na mistura de TiO_2 e MWNT. Aqui

os catalisadores sólidos também foram obtidos por centrifugação das alíquotas retiradas nos determinados tempos de reação e secas a vácuo. No espectro $t=0$ para os dois processos fotocatalíticos foram observadas as bandas referentes ao VJB e as bandas referentes aos catalisadores são pouco intensas em relação às mesmas bandas observadas no processo em pH inicial 6. Isso significa que em pH alcalino, a quantidade de moléculas do corante adsorvidas nas superfícies dos catalisadores é maior. Em adição, os intermediários formados na interface catalisador/água não diferem entre os dois sistemas de catalisadores.

Figura 62. Espectros FT-Raman das superfícies do TiO_2 no processo de degradação do verde de Janus em TiO_2 , pH 11. $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C .

Figura 63. Espectros FT-Raman das superfícies do TiO_2 no processo de degradação do verde de Janus em TiO_2 e MWNT, pH 11. $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e temperatura aproximadamente 25°C .

4.5. Conclusões Parciais

Os resultados obtidos no estudo da degradação do corante VJB em diferentes valores de pH mediada por TiO_2 e mistura de TiO_2 e MWNT mostraram que apenas a presença de MWNT no sistema fotocatalítico resultou em um aumento relevante na velocidade de degradação deste corante, em todas as condições investigadas. O processo de degradação do corante VJB ocorre em duas etapas com a formação de um intermediário absorvendo em menor comprimento de onda. Tal intermediário é formado pela quebra da ligação azo do corante.

Foi observada também a influência do pH na cinética da reação de degradação. Para o corante estudado, os valores das constantes de velocidade em pH 6 foram significativamente maiores quando comparados aos processos em pH 3. Em pH inicialmente alto, ocorreu uma forte interação entre o VJB e o TiO_2 devido a atração eletrostática entre o corante catiônico e a superfície do catalisador negativamente carregada. Com a investigação dos mecanismos de degradação fotocatalítica do corante VJB, através de SERS para a análise da fase em solução e FT-Raman para a análise da superfície do catalisador em função do tempo de irradiação UV, foram observadas alterações nos espectros Raman da solução durante o processo fotocatalítico em pH inicial alcalino (pH 11) na região correspondente à deformação do anel fenazina. Foi sugerido que, neste pH, a presença de MWNT interfira no mecanismo do processo fotocatalítico, levando à formação de diferentes intermediários durante o processo de degradação. Em pH inicial 6, não foram observadas mudanças espectrais na presença e na ausência de MWNT, e conclui-se que as reações fotocatalíticas ocorrem de maneira semelhante para ambos os sistemas de catalisadores.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para uma utilização efetiva dos NTC, na forma de compósitos, em uma determinada aplicação, é necessária a compreensão da natureza da interação entre os dois materiais que constituem o compósito. A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização dos nanotubos, pois os espectros Raman fornecem informações a respeito das suas propriedades eletrônicas. Nesse contexto, esta tese buscou contemplar o estudo da interação entre dois tipos de NTC com um material semicondutor, o TiO_2 , e com um polímero condutor, o polipirrol. Os resultados mostraram-se relevantes e pretende-se, dessa maneira, contribuir para o melhor entendimento do contato interfacial, fornecendo evidências de interação com transferência de carga entre os nanotubos e os materiais estudados, na busca de obter melhores compósitos com propriedades desejadas. O estudo das propriedades eletrônicas desses materiais também representa um primeiro passo em direção à construção de materiais mais complexos utilizando nanomateriais.

Além disso, foram apresentados os resultados dos ensaios de degradação de um corante azo (VJB) mediado por suspensão de TiO_2 e mistura física de TiO_2 e MWNT. O estudo apresentado mostrou que mesmo em uma mistura física de TiO_2 e nanotubos, foi possível aumentar significativamente a eficiência da degradação do corante VJB. A investigação dos intermediários formados nos dois sistemas de catalisadores foi também investigada através dos espectros SERS das soluções degradadas e FT-Raman dos catalisadores sólidos. Esse estudo mostra-se bastante interessante pois pode fornecer informações a respeito dos mecanismos envolvidos nas reações fotocatalíticas e até mesmo conhecer os intermediários formados na degradação de compostos de interesse ambiental. Embora os resultados mostrem o

aumento da eficiência fotocatalítica do VJB em mistura de MWNT e TiO_2 , é desejável a interação interfacial para obter melhores desempenhos fotocatalíticos.

Assim, para a continuação desse trabalho, sugere-se a síntese de nanocompósitos de NTC e TiO_2 otimizados para aplicações em fotocatálise de diferentes classes de moléculas poluentes. É interessante estender esse estudo na investigação do comportamento da adsorção dessas moléculas nos catalisadores (compósitos). Tal caracterização é relevante, visto que em determinados casos a adsorção das moléculas sobre a superfície pode ser a primeira etapa envolvida nos processos de fotocatálise. Tem-se em vista também, a investigação dos mecanismos de degradação de espécies de interesse ambiental durante o processo fotocatalítico, buscando-se a determinação de intermediários e produtos finais em cada caso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGO, H., PETRITSCH, K., SHAFFER, M. S. P., WINDLE, A. H., FRIEND, R. H. Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 11, p. 1281-1285, outubro 1999.

AGUIRRE, C. M., TERNON, C., PAILLET, M., DESJARDINS, P., MARTEL, R. Carbon nanotubes as injection electrodes for organic thin film transistors. **Nano Letters**, Washington, v. 9, p. 1457-1461, março 2009.

AHMMAD, B., KUSUMOTO, Y., SOMEKAWA, S., IKEDA, M. Carbon nanotubes synergistically enhance photocatalytic activity of TiO₂. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 9, p. 1410-1413, março 2008.

AN, K. H., JEONG, S. Y., HWANG, H. R., LEE, Y. H. Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotube-polypyrrole nanocomposites. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 16, p. 1005-1009, junho 2004.

ARAUJO, P. T., PESCE, P. B. C., DRESSELHAUS, M. S., SATO, K., SAITO, R., JORIO, A. Resonance Raman spectroscopy of the radial breathing modes in carbon nanotubes. **Physica E**, Amsterdam, v. 42, p. 1251-1261, março 2010.

AROCA, R. **Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy**. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 31 p.

AYAJAN, P. M., STEPHAN, O., COLLIEX, C., TRAUTH, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. **Science**, Washington, v. 265, p. 1212-1214, agosto 1994.

BAIBARAC, M., BALTOG, I., LEFRANT, S., MEVELLEC, J. Y., CHAUVET, O. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 15, p. 4149-4156, outubro 2003.

BAIBARAC, M., GÓMEZ-ROMERO, P. Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes from fancy materials to functional applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson Ranch, v. 6, p. 1-14, fevereiro 2006.

BAIJU, K. V., SHUKLA, S., SANDHYA, S., JAMES, J., WARRIER, K. G. K. Photocatalytic activity of sol-gel-derived nanocrystalline titania. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, p. 7612-7622, maio 2007.

BAL, S., SAMAL, S. S. Carbon nanotube reinforced polymer composites - a state of the art. **Bulletin of Materials Science**, New York, v. 30, p. 379-386, agosto 2007.

BALACHANDRAN, U., EROR, N. G. Raman spectra of titanium dioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 42, p. 276-282, maio 1982.

BARROS, E. B., SOUZA FILHO, A. G., LEMOS, V., MENDES FILHO, J., FAGAN, S. B., HERBST, M. H., ROSOLEN, J. M., LUENGO, C. A., HUBER, J. G. Charge transfer effects in acid treated single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, Oxford, v. 43, p. 2495-2500, outubro 2005.

BELIN, T., EPRON, E. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B**, Lausanne, v. 119, p. 105-118, maio 2005.

BERSANI, D., LOTTICI, P. P., DING, X.-Z. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 72, p. 73-75, janeiro 1998.

BIRDI, K. S. **Handbook of Surface and Colloid Chemistry**. New York: Taylor & Francis Group, 2009, 117-120 p.

BLANCHET, G. B., SUBRAMONEY, S., BAILEY, R. K., JAYCOX, G. D., NUCKOLLS, C. Self-assembles three-dimensional conducting network of single-wall carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 85, p. 828-830, agosto 2004.

BONANCÊA, C. E., NASCIMENTO, G. M., SOUZA, M. L., TEMPERINI, M. L. A., CORIO, P. Surface-enhanced Raman study of electrochemical and photocatalytic degradation of the azo dye Janus Green B. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 77, p. 339-345, 2008.

BONANCÊA, C. E. **Estudo espectroscópico de processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes**. 2010. 152 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BOKOBZA, L., ZHANG, J. Raman spectroscopy characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. **Express Polymer Letters**, Budapest, v. 6, p. 601-608, 2012.

BREDAS, J. L., SCOTT, J. C., YAKUSHI, K., STREET, G. B. Polarons and bipolarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical

spectrum upon doping. **Physical Review B**, College Park, v. 30, p. 1023-1025, julho 1984.

BROWN, S. D. M.; JORIO, A.; CORIO, P.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; KNEIPP, K. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. **Physical Review B**, College Park, v. 63, p. 155414-1-155414-8, abril 2001

CHANCE R., BOURDEAUX, D., BRÉDAS, J. L., SILBEY, R. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Editora Marcel Dekker, 1986.

CHEN, F., SHI, G., FU, M., QU, L., HONG, X. Raman spectroscopy evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 132, p. 125-132, janeiro 2003.

CHEN, B., CINKE, M., LI, J., MEYYAPPAN, M., CHIZ, Z., HARMON, J. P., MUISENER, P. A. O., CLAYTON, L., D'ANGELO, J. Modifying the electronic character of single-walled carbon nanotubes through anisotropic polymer interaction: a Raman study. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 15, p. 1183-1187, julho 2005.

CHENG, H.-M., YANG, Q.-H., LIU, C. Hydrogen storage in carbon nanotubes. **Carbon**, Oxford, v. 39, p. 1447-1454, agosto 2001.

CHU, W., CHOY, W. K., SO, T. Y. The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, p. 86-91, março 2007.

COLEMAN, J. N., KHAN, U., GUN'KO Y. K. Mechanical Reinforcement of polymers using carbon nanotubes. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 18, p. 689-706, março 2006.

COLEMAN, J. N., KHAN, U., BLAU, W. J., GUN'KO, Y. K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**, Oxford, v. 44, p. 1624-1652, agosto 2006.

CORIO, P., SANTOS, P. S., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, M. S. Evolution of the molecular structure of metallic and semiconducting carbon nanotubes under laser irradiation. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 360, p. 557-564, julho 2002.

CORIO, P. FILHO, A. G. S., SANTOS, A. P., JORIO, A., FURTADO, C. A., PLENTZ, F., PIMENTA, M. A. **Chemistry of carbon nanotubes**. California: American Scientific Publishers, 2008. 142 p.

COSTA, S., SCHEIBE, B., RUMMELI, M., BOROWIAK-PALEN, E. Raman spectroscopy study on concentrated acid treated carbon nanotubes. **Physica Status Solidi B**, Weinheim, v. 246, p. 2717-2720, novembro 2009.

DAI, H., KONG, J., ZHOU, C., FRANKLIN, N., TOMBLER, T., CASSEL, A., FAN, S., CHAPLINE, M. Controlled chemical routes to nanotube architectures, physics, and devices. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 103, p. 11246-11255, dezembro 1999.

DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SIOKOU, A., KALLISTIS, I., GALIOTIS, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, Oxford, v. 46, p. 833-840, fevereiro 2008.

DOS SANTOS, L. J., ROCHA, G. P., ALVES, R. B., DE FREITAS, R. P. Fulereno [C₆₀]: química e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 680-693, fevereiro 2010.

DRESSELHAUS, M. S., SAITO, R., JORIO, A. Semiconducting carbon nanotubes. CiteSeerX Digita Library: no ar desde 1997. Disponível em: <citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.170.1334&rep=rep1&type=pdf> . Acesso em: 03 março 2013.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., PIMENTA, M. The remarkable properties of carbon nanotubes as nanoclusters. **The European Physical Journal D**, New York, v.9, p. 69-75, dezembro 1999.

DRESSELHAUS, M. S., EKLUND, P. C. Phonons in carbon nanotubes. **Advances in Physics**, Oxon, v. 49, p. 705-814, março 2000.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., SOUZA FILHO, A. G., PIMENTA, M. A., SAITO, R. Single nanotube raman spectroscopy. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 35, p. 1070-1078, novembro 2002.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., SOUZA FILHO, A. G., SAITO, R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, Oxford, v. 40, p. 2043-2061, 2002.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, Amsterdam, v. 409, p. 47-99, março 2005.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., HOFMANN, M. The big picture of Raman scattering in carbon nanotubes. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 45, p. 71-81, julho 2007.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes in 1997 and 2007. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, p. 17887-17893, outubro 2007.

DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., HOFMANN, M., DRESSELHAUS, G., SAITO, R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. **Nano Letters**, Washington, v. 10, p. 751-758, janeiro 2010.

DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., SOUZA FILHO, A. G., SAITO, R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, London, v. 368, p. 5355-5377, dezembro 2010.

DUCHET, J., LEGRAS, R., CHAMPAGNE, S. D. Chemical synthesis of polypyrrole: structure-properties relationship. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 98, p. 113-122, dezembro 1998.

ENDO, M., HAYASHI, T., KIM, Y. A., TERRONES, M., DRESSELHAUS, M. S. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, London, v. 362, p. 2223-2238, agosto 2004.

ESPLANDIU, M. J., BITTNER, V. G., GIAPIS, K. P., COLLIER, C. P. Nanoelectrode scanning probes from fluorocarbon-coated single-walled carbon nanotubes. **Nano Letters**, Washington, v. 4, p. 1873-1879, outubro 2004.

FAGAN, S. B., SOUZA FILHO, A. G., MENDES FILHO, J., CORIO, P., DRESSELHAUS, M. S. Electronic properties of Ag- and CrO₃-filled single-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 406, p. 54-59, março 2005.

FAN, J., WAN, M., ZHU, D., CHANG, B., PAN, Z., XIE, S. Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 74, p. 2605-2610, dezembro 1999.

FERRARO, J. R., NAKAMOTO, K. **Introductory Raman spectroscopy**. San Diego: Academic Press, Inc, 1994. 11-17 p.

FOX, M. A., DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 93, p. 341-357, dezembro 2008.

FRACKOWIAK, E., GAUTIER, S., GAUCHER, H., BONNAMY, S., BEGUIN, F. Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, Oxford, v. 37, p. 61-69, janeiro 1999.

FURUKAWA, Y., TAZAWA, S., FUJII, Y., HARADA, I. Raman spectra of polypyrrole and its 2,5-¹³C-substituted and C-deuterated analogues in doped and undoped states. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 24, p. 329-341, junho 1988.

GAO, M., DAI, L., WALLACE, G. G. Biosensors based on aligned carbon nanotubes coated with inherently conducting polymers. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 15, p. 1089-1094, agosto 2003.

GAO, B., PENG, C., CHEN, G. Z., PUMA, G. L. Photo-electro-catalysis enhancement on carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) composite prepared by a novel surfactant wrapping sol-gel method. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 85, p. 17-23, dezembro 2008.

GAO, B., CHEN, G. Z., PUMA, G. L. Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by a conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 89, p. 503-509, julho 2009.

GUILLARD, C., LACHHEB, H., HOUAS, A., KSIBI, M., ELALOUI, E., HERRMANN, J.-M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 158, p. 27-36, maio 2003.

GRAUPNER, R., ABHAHAM, J., VENCELOVA, A., SEYLLER, T., HENNRICH, F., KAPPYESM M. M., HIRSCH, A., LEY, L. Doping of single-walled carbon nanotube bundles by Bronsted acids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 5, p. 5472-5476, novembro 2003.

GRAUPNER, R. Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes. **Journal of Raman spectroscopy**, Malden, v. 38, p. 673-683, fevereiro 2007.

HAFNER, J. H., CHEUNG, C.-L. WOOLLEY, A. T., LIEBER, C. M. Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM tips probes. **Progress in Biophysics & Molecular Biology**, Oxford, v. 77, p. 73-110, julho 2001.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of pollutants. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 15, p. 115-129, outubro 1999.

HOFFMAN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, p. 69-96, janeiro 1995.

HU, H., ZHAO, B., ITKIS, M. E., HADDON, R. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 107, p. 13838-13842, novembro 2003.

HUGHES, M., SHAFFER, M. S. P., RENOUE, A. C., SINGH, C., CHEN, G. Z., FRAY, D. J., WINDLE, A. H. Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole. **Advanced Materials**, Malden, v. 14, p. 382-385, março 2002.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, London, v. 354, p. 56-58, novembro 1991.

IJIMA, S., ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, London, v. 363, p. 603-605, junho 1993.

INOUE F., ANDO R. A., CORIO P. Raman evidence of the interaction between multiwalled carbon nanotubes and nanostructured TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, Malden, v. 42, p. 1379-1383, fevereiro 2011.

JITIANU, A., CACCIAGUERRA, T., BENOIT, R., DELPEUX, S., BÉGUIN, F., BONNAMY, S. Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites. **Carbon**, Oxford, v. 42, p. 1147-1151, fevereiro 2004.

JITIANU, A., CACCIAGUERRA, T., BERGER, M.-H., BENOIT, R., BÉGUIN, F., BONNAMY, S. New carbon multiwall nanotubes - TiO₂ nanocomposites obtained by the sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 345&346, p. 596-600, outubro 2004.

JORIO, A., SAITO, R., HAFNER, J. H., LIEBER, C. M., HUNTER, M., MCCLURE, T., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. Structural (n,m) determination of

isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. **Physical Review Letters**, College Park, v. 86, p. 1118-1121, fevereiro 2001.

JORIO, A., SOUZA FILHO, A. G., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., SWAN, A. K., ÜNLÜ, M. S., GOLDBERG, B. B., PIMENTA, M. A., HAFNER, J. H., LIEBER, C. M., SAITO, R. G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, College Park, v. 65, p. 155412-155419, março 2002.

JORIO, A., PIMENTA, M. A., SOUZA FILHO, A. G., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, Bristol, v. 5, p. 139.1-139.17, outubro 2003.

JORIO, A., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, London, v. 362, p. 2311-2336, setembro 2004.

JOSELEVICH, E. Electronic structure and chemical reactivity of carbon nanotubes: a chemist's view. **A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, Malden, v. 5, p. 619-624, maio 2004.

JUANG, L.-C., SEMBLANTE, G. U., YOU, S.-J., HONG, S.-H. Degradation of 2-chlorophenol using carbon nanotube/titanium oxide composite prepared by hydrothermal method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 44, p. 432-437, maio 2013.

KIM, U. J., FURTADO, C. A., LIU, X., CHEN, G., EKLUND, P. C. Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 127, p. 15437-15445, outubro 2005.

KONSTANTINOU, I. K., ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dye in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 49, p. 1-14, abril 2004.

KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**, London, v. 318, p. 162-163, novembro 1985.

KUKOVECS, A., KRAMBERGER, C. HOLZINGER, M., KUZMANY, H., SCHALKO, J., MANNSBERGER, M., HIRSCH, A. On the stacking behavior of functionalized

single-wall carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 106, p. 6374-6380, junho 2002.

KUO, C. Y. Convenient dye-degradation mechanisms using UV/TiO₂/carbon nanotubes process. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, p. 239-244, julho 2008.

LAU, K.-T., HUI, D. The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube composite. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 33, p. 263-277, junho 2002.

LEE, P. C., MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 86, p. 3391-3395, agosto 1982.

LEE, S., SIGMUND, W. M. Formation of anatase TiO₂ nanoparticles on carbon nanotubes. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 2, p. 780-781, fevereiro 2003.

LEE, S.-H., PUMPRUEG, S., MOUDGIL, B., SIGMUND, W. Inactivation of bacterial endospores by photocatalytic nanocomposites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 40, p. 93-98, fevereiro 2005.

LEFRANT, S., BAIBARAC, M., BALTOG, I., MEVELLEC, J. Y., GODON C., CHAUVET, O. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with conducting polymers evidenced by Raman and FTIR spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, Lausanne, v. 14, p. 867-872, março-julho 2005.

LEFRANT, S., BAIBARAC, M., BALTOG, I. Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 19, p. 5690-5704, abril 2009.

LEITE, C.F. **Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante**. 2005. 113 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

LI, J., NG, H. T., CASSELL, A., FAN, W., CHEN, H., YE, Q., KOEHNE, J., HAN, J., MEYYAPPAN, M. Carbon nanotube nanoelectrode array for ultrasensitive DNA detection. **Nano Letters**, Washington, v. 3, p. 597-602, março 2003.

LI, Y., LI, X., LI, J., TIN, J. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. **Water Research**, Oxford, v. 40, p. 1119-1126, março 2006.

LIN, T., BAJPAI, V., JI, T., DAI, L. Chemistry of carbon nanotubes. **Australian Journal of Chemistry**, Collinwood, v. 56, p. 635-651, maio 2003.

LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, p. 735-758, maio 1995.

LIU, Y.-C., HWANG, B.-J. Identification of oxidized polypyrrole on Raman spectrum. *Synthetic Met.* **2000**;113,203. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 113, p. 203-207, junho 2000.

LUO, Y., LIU, J., XIA, X., LI, X., FANG, T., LI, S., REN, Q., LI, J., JIA, Z. Fabrication and characterization of TiO₂/short MWNTs with enhanced photocatalytic activity. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 61, p. 2467-2472, maio 2007.

MADDISON, D. S., UNSWORTH, J. Optimization of synthesis conditions of polypyrrole from aqueous solutions. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 30, p. 47-55, abril 1989.

MCCARTHY, B., COLEMAN, J. N., CZERW, R., DALTON, A. B., PANHUIS, I., MAITI, A., DRURY, A., BERNIER, P., NAGY, J. B., LAHR, B., BYRNE, H. J., CARROLL, D. L., BLAU, W. J. A microscopic and spectroscopic study of interactions between carbon nanotubes and a conjugated polymer. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 106, p. 2210-2216, março 2002.

MCCLORY, C., CHIN, S. J., MCNALLY, T. Polymer/carbon nanotube composites. **Australian Journal of Chemistry**, Collingwood, v. 62, p. 762-785, agosto 2009.

MIKAT, J., ORGZALL, I., HOCHHEIMER, H. D. Optical absorption and vibrational spectroscopy of conducting polypyrrole under pressure. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 116, p. 167-170, janeiro 2001.

MILLS, A., LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 108, p. 1-35, julho 1997.

NASCIMENTO, G. M., CORIO, P., NOVICKIS, R. W., TEMPERINI, M. L. A., DRESSELHAUS, M. S. Synthesis and Characterization of single-wall-carbon-nanotube-doped emeraldine salt and base polyaniline nanocomposites. **Journal of**

Polymer Science Part A - Polymer Chemistry, Hoboken, v. 43, p. 815-822, fevereiro 2005.

NASCIMENTO, G. M. DO, SILVA, T. B., CORIO, P., DRESSELHAUS, M. S. Charge-transfer behavior of polyaniline single wall carbon nanotubes nanocomposites monitored by resonance Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, Malden, v. 41, p. 1297-1303, janeiro 2010.

NAGASAWA, S., YUDASAKA, M., HIRAHARA, K., ICHIHASHI, T., IIJIMA, S. Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letter**, Amsterdam, v. 328, p. 374-380, outubro 2000.

NAGAVENI, K., SIVALINGAM, G., HEGDE, M. S., MADRAS, G. Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO₂. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 38, p. 1600-1604, janeiro 2004.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 69-72, fevereiro 1998.

ODOM, T. W., HUANG, J. L., KIM, P., LIEBER, C. M. Structure and electronic properties of carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 104, p. 2794-2809, fevereiro 2000.

OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H., ITAYA, A. Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 58, p. 2023-2028, julho 1985.

OUYANG, M., HUANG, J. L., LIEBER, C. M. Fundamental electronic properties and applications of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 35, p. 1018-1025, agosto 2002.

PÉRÉ, E., CARDY, H., CAIRON, O., SIMON, M., LACOMBE, S. Quantitative assessment of organic compounds adsorbed on silica gel by FTIR and UV-VIS spectroscopies: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 25, p. 163-175, maio 2001.

PEREIRA, A. P. G. **Estudo da interação elétron-fônon em nanotubos de carbono por espectroscopia Raman ressonante**. 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

PIMENTA, M. A., MARUCI, A., EMPEDOCLES, S. A., BAWENDI, M. G., HANLON, E. B., RAO, A. M., EKLUND, P. C., SMALLEY, R. E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. Raman modes of metallic carbon nanotubes. **Physical Review B**, College Park, v. 58, p. R16016-R16019, dezembro 1998.

PIMENTA, M. A., HANLON, E. B., MARUCCI, A. CORIO, P., BROWN, S. D. M., EMPEDOCLES, S. A., BAWENDI, M. G., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. The anomalous dispersion of the disorder-induced and the second-order Raman bands in carbon nanotubes. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 30, p. 423-427, junho 2000.

PLANEIX, J. M., COUSTEL, N., COQ, B., BROTONS, V., KUMBHAR, P. S., DUTARTRE, R., GENESTE, P., BERNIER, P., AJAYAN, P. M. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 116, p. 7935-7936, agosto 1994.

POULIOS, I., TSACHPINIS, I. Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Sussex, v. 74, p. 349-357, maio 1999.

PUMERA, M., SMÍD, B., PENG, X., GOLBERG, D., TANG, J., ICHINOSE, I. Spontaneous coating of carbon nanotubes with an ultrathin polypyrrole layer. **Chemistry - A European Journal**, Weinheim, v. 13, p. 7644-7649, setembro 2007.

PYRGIOTAKIS, G., SIGMUND, W. M. **Nanostructured Materials and Nanotechnology II: Raman spectroscopy of anatase coated carbon nanotubes**. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2009. 197-208 p.

RAO, A. M., RICHTER, E., BANDOW, S., CHASE, B., EKLUND, P. C., WILLIAMS, K. A., FANG, S., SUBBASWAMY, K. R., MENON, M., THESS, A., SMALLEY, R. E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. **Science**, Washington, v. 275, p. 187-191, janeiro 1997.

RAO, A. M., EKLUND, P. C., BANDOW, S., THESS, A., SMALLEY, R. E. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. **Nature**, London, v. 388, p. 257-259, julho 1997.

RAO, A. M., JACQUES, D., HADDON, R. C., ZHU, W., BOWER, C., JIN, S. In situ-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 76, p. 3813-3815, junho 2000.

RAO, C. N. R., VOGGU, R. Charge-transfer with graphene and nanotubes. **Materials Today**, Oxford, v. 13, p. 34-40, setembro 2010.

REICH, S., THOMSEN, C., MAULTZSCH, J. **Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. 3-5p.

ROSCA, I. D., WATARI, F., UO, M., AKASAKA, T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, Oxford, v. 43, p. 3124-3131, julho 2005.

SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. **Physical properties of carbon nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998. 35-40 p.

SAITO, R., GRÜNEIS, A., SAMSONIDZE, GE. G., BRAR, V. W., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., CANÇADO, L. G., FANTINI, C., PIMENTA, M. A., SOUZA FILHO, A. G. Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. **New Journal of Physics**, Bristol, v. 5, p. 157.1-157.15, dezembro 2003.

SAITO, N., USUI, Y., AOKI, K., NARITA, N., SHIMIZU, M., HARA, K., OGIWARA, N., NAKAMURA, K., ISHIGAKI, N., KATO, H. I., TARUTA, S., ENDO, M. Carbon nanotubes: biomaterial applications. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 38, p. 1897-1903, julho 2009.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora Unesp, 2008. 23-42 p.

SAVILLE, P. Polypyrrole: formation and use. Atlantic: Defense R&D Canada, 2005. 51 p. (Memorando técnico, 0704-0188).

SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 253, p. 337-358, outubro 2003.

SIMMONS, J. M., NICHOLS, B. M., BAKER, S. E., MARCUS, M. S., CASTELLINI, O. M., LEE, C.-S., HAMERS, R. J., ERIKSSON, M. A. The effect of ozone oxidation on single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, p. 7113-7118, março 2006.

SCHNORR, J. M., SWAGER, T. M. Emerging applications of carbon nanotubes. **Chemistry of Materials: Review**, Cambridge, v. 23, p. 646-657, novembro 2010.

SNOW, E. S., PERKINS, F. K., HOUSER, E. J., BADESCU, S. C., REINECKE, T. L., Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor. **Science**, Washington, v. 307, p. 1942-1945, março 2005.

SOUZA FILHO, A. G., FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 1695-1703, setembro 2007.

STÉPHAN, C., NGUYEN, T. P., LAHR, B., BLAU, W., LEFRANT, S., CHAUVET, O. Raman spectroscopy and conductivity measurements on polymer-multiwalled carbon nanotubes composites. **Journal of Materials Research**, New York, v. 17, p. 396-400, fevereiro 2002.

SWAMY, V., KUZNETSOV, A., DUBROVINSKY, L. S., CARUSO, R. A., SHCHUKIN, D. G., MUDDLE, B. C. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. **Physical Review B**, College Park, v. 71, p. 184302-1-184302-11, maio 2005.

TERRONES, M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties and applications of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, San Luis Potosí, v. 33, p. 419-501, agosto 2003.

THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, D. H., DAI, H., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C., LEE, Y. H., KIM, S. G., RINZLER, A. G., COLBERT, D. T., SCUSERIA, G. E., TOMANEK, D., FISCHER, J. E., SMALLEY, R. E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**, Washington, v. 273, p. 483-487, julho 1996.

TASIS, D., TAGMATARCHIS, N., BIANCO, A., PRATO, M. Chemistry of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 106, p. 1105-1136, março 2006.

THOMSEN, C., REICH, S., MAULTZSCH, J. Resonant Raman spectroscopy of nanotubes. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, London, v. 362, p. 2337-2359, setembro 2004.

TORIMOTO, T., ITO, S., KUWABATA, S., YONEYAMA, H. Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 30, p. 1275-1281, março 1996.

TRYBA, B., MORAWSKI, A. W., INAGAKI, M. Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 41, p. 427-433, março 2003.

VENKATACHALAM, N., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO_2 : its photocatalytic performance. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 104, p. 454-459, agosto 2007.

VIGMOND, S. J., GHAEMMAGHAMI, V., THOMPSON, M. Raman and resonance-Raman spectra of polypyrrole with application to sensor-gas probe interactions. **Canadian Journal of Chemistry**, Ottawa, v. 73, p. 1711-1718, outubro 1995.

VOGGU, R., ROUT, C. S., FRANKLIN, A. D., FISHER, T. S., RAO, C. N. R. Extraordinary sensitivity of the electronic structure and properties of single-walled carbon nanotubes to molecular charge-transfer. **The Journal of the Physical Chemistry C**, Washington, v. 112, p. 13053-13056, julho 2008.

WANG, Q. H., SETLUR, A. A., LAUERHAAS, J. M., DAI, J. Y., SEELIG, E. W., CHANGA, R. P. H. A nanotube-based field-emission flat panel display. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 72, p. 2912-2913, junho 1998.

WANG, W., SERP, P., KALCK, P., FARIA, J. L. Visible light photodegradation of phenol on MWNT- TiO_2 composite catalysis prepared by a modified sol-gel method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 235, p. 194-199, julho 2005.

WANG, Q., YANG, D., CHEN, D., WANG, Z., JIANG, Z. Synthesis of anatase titania-carbon nanotubes nanocomposites with enhanced photocatalytic activity through a nanocoating-hydrothermal process. **Journal of Nanoparticle Research**, Dordrecht, v. 9, p. 1087-1096, dezembro 2007.

WANG, S., JI, L., WU, B., GONG, Q., ZHU, Y., LIANG, J. Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO_2 supported on carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 255, p. 3263-3266, dezembro 2008.

WANG, K.-H., HSIEH, Y.-H., CHOU, M.-Y., CHANG, C.-Y. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 21, p. 1-8, maio 1999.

WOAN, K., PYRGIOTAKIS, G., SIGMUND, W. Photocatalytic carbon-nanotube- TiO_2 composites. **Advanced Materials**, Malden, v. 21, p. 2233-2239, março 2009.

WONG, S. S., WOOLLEY, A. T., JOSELEVICH, E., CHEUNG, C. L., LIEBER, C. M. Covalently-functionalized single-walled carbon nanotubes probe tips for chemical force microscopy. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 120, p. 8557-8558, maio 1998.

WU, G. T., Wang, C. S., ZHANG, X. B., Yang, H. S., Qi, Z. F., He, P. M., LI, W. Z. Structure and lithium insertion properties of carbon nanotubes. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 146, p. 1696-1701, maio 1999.

WU, T.-M., CHANG, H.-L., LIN, Y.-W. Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composites with improved solubility and conductivity. **Composite Science and Technology**, Oxford, v. 69, p. 639-644, abril 2009.

XIA, X.-H., JIA, Z.-J., YU, Y., LIANG, Y., WANG, Z., MA L.-L. Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO_2 and its photocatalytic activity in the reduction of CO_2 with H_2O . **Carbon**, Oxford, v. 45, p. 717-721, janeiro 2007.

XU, Y. J., ZHUANG, Y., FU, X. New Insight for enhanced photocatalytic activity of TiO_2 by doping carbon nanotubes: a case study on degradation of benzene and methyl orange. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, p. 2669-2676, janeiro 2010.

YAO, Y., LI, G., CISTON, S., LUEPTOW, R. M., GRAY, K. A. Photoreactive TiO_2 /carbon nanotube composites: synthesis and reactivity. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 42, p. 4952-4957, maio 2008.

YEN, C.-Y., LIN, Y.-F., HUNG, C.-H., TSENG, Y.-H., MA, C.-C. M., CHANG, M.-C., SHAO, H. The effects of synthesis procedures on the morphology and photocatalytic activity of multi-walled carbon nanotubes/ TiO_2 nanocomposites. **Nanotechnology**, Bristol, v. 19, p. 045604-0456015, janeiro 2008.

YU, J. C., YU, J., HO, W., JIANG, Z., ZHANG, L. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 14, p. 3808-3816, agosto 2002.

YU, Y., YU, J. C., YU, J. G., KWOK, Y. C., CHE, Y. K., ZHAO, J. C., DING, L., GE, W. K., WONG, P. K. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 by using carbon nanotubes. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 289, p. 186-196, agosto 2005.

YU, Y., YU, J. C., CHAN, C. Y., CHE, Y. K., ZHAO, J. C., DING, L., GE, W. K., WONG, P. K. Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO_2 by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 61, p. 1-11, outubro 2005.

ZEIN, S. H. S., BOCCACCINI, A. R. Synthesis and characterization of TiO_2 coated multiwalled carbon nanotubes using a sol-gel method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 47, p. 6598-6606, julho 2008.

ZHANG, Z., WANG, C. C., ZAKARIA, R., YING, J. Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 102, p. 10871-10878, dezembro 1998.

ZHANG, J., ZOU, H., QING, Q., YANG, Y., LI, Q., LIU, Z., GUO, X., DU, Z. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 107, p. 3712-3718, março 2003.

ZHANG, M., YUDASAKA M., IIJIMA, S. Diameter enlargement of single-wall carbon nanotubes by oxidation. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 108, p. 149-153, 2004.

ZHOU, W., VAVRO, J., NEMES, N. M., FISCHER, J. E., BORONDICS, F., KAMARÁS, K., TANNER, D. B. Charge transfer and Fermi level shift in *p*-doped single-walled carbon nanotubes. **Physical Review B**, College Park, v. 71, p. 205423-1-205427-7, maio 2005.

ZOPPYI, R. A., DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, p. 560-569, novembro/dezembro 1993.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Fabiana Inoue

Local de nascimento: São Paulo, SP

Data de nascimento: 08 de fevereiro de 1982

2. FORMAÇÃO

Ensino médio:

Colégio Maxi

Londrina, PR

1997-1999

Graduação:

Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Bacharelado em Química - opção em Química Tecnológica

Londrina, PR

2002-2005

Pós-graduação:

Mestrado em Química dos Recursos Naturais

Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Título: "Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação quantitativa de corantes têxteis em efluentes industriais".

Orientador: Prof. Dr. Wagner José Barreto

2006-2008

Doutorado em Química (Físico-Química)

Universidade de São Paulo (USP)

Título: "Estudo espectroscópico de compósitos baseados em nanotubos de carbono"

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

2008-atual

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

VIBROS II - Curso de Espectroscopia Vibracional
Instituto de Química, USP
2009

4. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), 2006-2007

Bolsista de Doutorado do Conselho Nacional de Desenvolvimento e Pesquisa (CNPq), 2008-2012

5. PUBLICAÇÕES

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumos)

CORIO, P., INOUE, F., ANDO, R. A., IZUMI, C. M. S.
Evidences of interaction between multi-wall carbon nanotubes and polypyrrole.
XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão, SP.

INOUE, F., CORIO, P., IZUMI, C. M. S., ANDO, R. A.
Espectroscopia Raman de nanocompósitos de NTC/polipirrol.
6° Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono e 3° Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2011, Santa Maria, RS.

INOUE, F., CORIO, P., ANDO, R. A.
Estudo da interação entre MWNT e TiO₂ nanoestruturado através da espectroscopia Raman.
5° Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono e 2° Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2010, Fortaleza, CE.

INOUE, F., CORIO, P.

Raman and SERS investigation of the photodegradation process of Janus Green B in different pH values.

XXII International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS), 2010, Boston, Massachusetts, EUA.

INOUE, F., CORIO, P.

Caracterização espectroscópica de nanotubos de carbono e sua influência na fotodegradação do corante verde de Janus.

I Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (ENBRAER), 2009, São Pedro, SP.

INOUE, F., CORIO, P.

Estudo do efeito de nanotubos de carbono de paredes simples no processo de fotodegradação do corante fenossafarina.

32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE.

BARRETO, W. J., ISHIKAWA, D. N., NICOLAU, A. C., FUNFAS, R. C., NORA, P. S., MAGALHÃES, E. D., INOUE, F., BARRETO, S. R. G.

Determinação de S, P, Fe, Mn, Cr, Pb, Cu e Zn em sedimentos de ambientes aquáticos urbanos da cidade de Londrina (PR).

XLVII Congresso Brasileiro de Química, 2007, Natal, RN.

BARRETO, S. R. G., FUNFAS, R. C., INOUE, F., ISHIKAWA, D. N., NICOLAU, A. C., NORA, P. S., BARRETO, W. J.

Avaliação do enxofre do sedimento, enxofre disponível e de reserva em ambientes aquáticos de Londrina.

30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP.

BARRETO, W. J., BARRETO, S. R. G., SCARMINIO, I. S., INOUE, F.

Quantificação de corantes têxteis usando a espectrofotometria UV-Vis associada à metodologia de regressão das componentes principais.

30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP.

INOUE, F., BARRETO, S. R. G., ISHIKAWA, D. N., SCARMINIO, I. S., BARRETO, W. J.

Avaliação de metais pesados nos sedimentos dos lagos e ribeirões de Londrina.

XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005, Florianópolis, SC.

Artigos completos publicados em periódicos

LEPRE, L. F., INOUE, F., CORIO, P., SANTOS, P. S., ANDO, R. A. Spectroscopy characterization of cadion: UV-Vis, resonance Raman and DFT calculations of a versatile metal complexing agent. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 44, p. 567-572, 2013.

INOUE, F., ANDO, R. A., CORIO, P. Raman evidence of the interaction between multiwalled carbon nanotubes and nanostructured TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 42, p. 1379-1383, 2011.

BARRETO, W. J., ISHIKAWA, D. N., NICOLAU, A. N. MAGALHÃES, E. D., INOUE, F., NORA, P. S., BARRETO, S. R. G. Study in the historical distribution of metals in aquatic sediments. *Clean*, v. 38, p. 608-613, 2010.

BARRETO, W. J., BARRETO, S. R. G., SPACINO, I., INOUE, F. Quantification of textile dyes in industrial effluent using UV-Vis spectrophotometry combined with principal components regression. *Analytical Letters*, v. 43, p. 814-822, 2010.